UFRGS
EDITORA

Físico-química I

Termodinâmica química e equilíbrio químico

Luiz Pilla

Segunda edição
revisada e atualizada
por José Schifino

SÉRIE GRADUAÇÃO

Físico-química I

UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO
GRANDE DO SUL

Reitor
Rui Vicente Oppermann
Vice-Reitora e Pró-Reitora
de Coordenação Acadêmica
Jane Fraga Tutikian

EDITORA DA UFRGS

Diretor
Alex Niche Teixeira

Conselho Editorial
Álvaro R. C. Merlo
Augusto Jaeger Junior
Enio Passiani
José Rivair Macedo
Lia Levy
Márcia Ivana de Lima e Silva
Naira Maria Balzaretti
Paulo César Ribeiro Gomes
Rafael Brunhara
Tania D. M. Salgado
Alex Niche Teixeira, presidente

UFRGS
EDITORA

Físico-química I

Termodinâmica química e equilíbrio químico

Luiz Pilla

Segunda edição
revisada e atualizada
por José Schifino

SÉRIE GRADUAÇÃO

© de Luiz Pilla
1ª edição: Livros Técnicos e Científicos, 1980
2ª edição: Editora da UFRGS, 2010

Direitos reservados desta edição:
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Capa: Carla Luzzatto
Editoração eletrônica: Carlos Batanoli Hallberg
Tales Gubes Vaz
Revisão: Gabriela Carvalho Pinto
Revisão final: José Schifino
Problemas propostos: Tania Denise Miskinis Salgado

Luiz Pilla foi professor titular do Departamento de Físico-Química e professor emérito da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

José Schifino é professor titular do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Ph.D. em Físico-Química pela Universidade de Cambridge – UK.

Associação Brasileira
das Editoras Universitárias

P641f Pilla, Luiz

Físico-química I: termodinâmica química e equilíbrio químico / Luiz Pilla . – 2. ed. revista e atualizada por José Schifino. – Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2010.

520 p.: il. ; 16x23cm

(Série Graduação)

Reimpressão em 2019.

Prefácio à primeira edição de Luiz Pilla.

Prefácio à segunda edição de José Schifino.

Inclui referências.

Inclui apêndice e índice.

1. Físico-química. 2. Equilíbrio entre fases. 3. Transformações polimórficas. 4. Soluções não-eletrolíticas – Termodinâmica. 5. Soluções não-eletrolíticas – Propriedades coligativas. 6. Eletrólise – Migração iônica. 7. Condutividade eletrolítica. 8. Equilíbrio iônico. 9. Células galvânicas. 10. Descarga de íons. I. Schifino, José. II. Título.

CDU 541.1

CIP-Brasil. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação.
(Jaqueline Trombin — Bibliotecária responsável CRB10/979)

ISBN 978-85-7025-876-2

Prefácio à segunda edição

Quase vinte e cinco anos se passaram desde o surgimento da primeira edição desta obra. Durante esse tempo, toda uma geração se beneficiou dos conhecimentos de Físico-Química nela apresentados de forma clara e sistemática. Apesar de se encontrarem esgotados há bastante tempo, os dois volumes que compõem a obra de Físico-Química escrita pelo professor Luiz Pilla continuam sendo utilizados como livro-texto em diversos cursos de Físico-Química.

A procura da obra pode ser constatada facilmente na Biblioteca do Instituto de Química da UFRGS, onde os exemplares ainda disponíveis são disputados por um grande número de estudantes. Tal fato nos levou a pensar numa segunda edição desta importante obra. A Físico-Química é uma ciência básica utilizada por profissionais que atuam na área da Química como ferramenta para o entendimento dos fenômenos da natureza. Como ciência básica, os conceitos fundamentais da Físico-Química permanecem inalterados com o transcorrer do tempo. Apesar disso, modificações se fazem necessárias, pois uma obra envelhece ao longo de vinte e cinco anos e necessita de uma roupagem nova, incluindo uma atualização da nomenclatura, para que possa continuar servindo como um texto básico.

Dentro dessa linha de pensamento, a obra original sofreu modificações em alguns aspectos, mas o espírito original que tanto sucesso trouxe à primeira edição foi mantido. Nesta segunda edição, o Sistema Internacional de Unidades (SI), hoje oficial no Brasil, foi utilizado em substituição ao antigo sistema CGS empregado na edição anterior. Problemas foram adicionados ao final dos capítulos como um complemento indispensável à teoria apresentada. Alguns trechos foram inteiramente rescritos utilizando uma nomenclatura mais contemporânea e deixando de lado o antigo conceito de equivalente, hoje em desuso.

Em todo o trabalho procurou-se manter a estrutura original da obra, restringindo as modificações ao mínimo indispensável. O número de capítulos e a organização dos mesmos não foram alterados. As figuras foram inteiramente redesenhadas com o auxílio dos recursos computacionais hoje existentes.

Espera-se que o trabalho realizado possa ser de utilidade para professores e estudantes de Química e ciências afins.

Porto Alegre, janeiro de 2005

José Schifino

Prefácio à primeira edição

Não é preciso muito esforço para justificar a publicação deste livro. Num país como o nosso, em laborioso processo de desenvolvimento, será sempre válida qualquer tentativa honesta de enriquecer nossa bibliografia científica com obras que representam o fruto de experiências didáticas originais.

No caso concreto, dispõem os nossos estudantes de dois textos importantes de Físico-Química, em língua nacional: são as traduções bem elaboradas das obras de Castellan e de Moore, ambos autores norte-americanos. Todavia, este fato não desmerece nossa tentativa de oferecer uma opção que nos parece mais adequada ao nosso meio e às nossas peculiares exigências.

Professores e alunos estão bem conscientes das dificuldades inerentes ao estudo da Físico-Química. Tais obstáculos decorrem da natureza interdisciplinar desta ciência e da vastidão do seu campo. Entretanto, não há como menosprezar sua importância na formação básica dos que pretendem galgar estudos superiores de Química, Engenharia Química, Metalurgia e outras tantas carreiras da área biológica.

O trabalho que hoje vem a lume foi estruturado, em linhas gerais, segundo o curso ministrado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os dois volumes, agora publicados, correspondem a dois semestres de estudo e cobrem o tratamento dos sistemas materiais do ponto de vista macroscópico ou termodinâmico. Se for animador o resultado desta iniciativa, mais um ou dois volumes serão dedicados à descrição microscópica ou atomística dos sistemas materiais. Como se vê, não aderimos ao método seguido por alguns autores de integrar, num mesmo texto, os dois aspectos da realidade físico-química porque entendemos que esta prática agrava as dificuldades de aprendizagem.

Embora reconhecendo que a resolução de problemas é parte integrante e indispensável de um curso de Físico-Química, entendemos que esta lacuna pode ser preenchida pelo professor, servindo-se da ampla escolha oferecida pelas obras indicadas na Bibliografia. Nossa maior preocupação foi com os conceitos e com os princípios, procurando estruturar o pensamento físico-químico com a máxima clareza e precisão.

Ao menos por enquanto, não nos pareceu prudente aderir inteiramente ao sistema internacional de unidades (SI). Em particular, cremos que muito tempo passará até que os químicos se habituem a dispensar a caloria como unidade de energia, especialmente quando se trata de medir efeitos térmicos.

Infelizmente não houve tempo de submeter esta obra ao parecer de colegas e estudiosos. Somos, por isso, o único responsável pelos seus erros e defeitos, que esperamos ver expurgados numa nova edição se a crítica nos favorecer com sua prestimosa e indispensável colaboração.

Porto Alegre, outubro de 1979

Luiz Pilla

Sumário

Introdução / 13

Fundamentos da Termodinâmica

Capítulo 1
Sistemas, propriedades e processos termodinâmicos / 19
1.1 – Substâncias / 19 • 1.2 – A teoria atômico-molecular / 19 • 1.3 – A unidade de massa atômica / 20 • 1.4 – O número de Avogadro. Mol / 20 • 1.5 – A Lei de Avogadro / 22 • 1.6 – A teoria cinética da matéria / 23 • 1.7 – Sistema e meio externo / 29 • 1.8 – Propriedades termodinâmicas / 31 • 1.9 – Sistemas homogêneos e heterogêneos. Fases / 32 • 1.10 – Solução. Composição de uma solução / 33 • 1.11 – Temperatura. Lei Zero da Termodinâmica / 36 • 1.12 – Termometria. Escala de gás ideal / 38 • 1.13 – Comparação entre escalas de temperatura / 43 • 1.14 – Equilíbrio termodinâmico. Variáveis de estado / 44 • 1.15 – Transformação de um sistema. Processos irreversíveis e processos reversíveis / 46 • 1.16 – Variação de uma propriedade / 49 • 1.17 – Diferenciais exatas e inexatas / 50 • 1.18 – Relações entre derivadas parciais / 55 • 1.19 – Coeficientes térmicos / 57 • 1.20 - Transformações acompanhadas de variações mássicas dos componentes. Propriedades molares parciais / 58 • 1.21 – Equação de Gibbs-Duhem / 62 • 1.22 – Determinação de uma propriedade molar parcial pelo método da tangente: exemplo do volume / 63 • 1.23 – Variações de propriedades extensivas em sistemas sujeitos a transformações físico-químicas / 67 • 1.24 – Grandezas de mistura / 67 • 1.25 – Grandezas de mudança de fase / 68 • 1.26 – Grandezas de reação / 70 • 1.27 – Estados-padrão / 75

Capítulo 2
Gases ideais. Misturas de gases ideais / 77
2.1 – Equação de estado dos gases ideais / 77 • 2.2 – A constante R / 79 • 2.3 – Superfície de estado dos gases ideais / 80 • 2.4 – As leis dos gases ideais / 81 • 2.5 – Coeficientes térmicos dos gases ideais / 84 • 2.6 – Mistura de gases ideais. Lei de Dalton / 85 • 2.7 – Lei de Amagat / 88 • 2.8 – Problemas propostos / 91

Capítulo 3
Gases reais. Liqüefação dos gases / 95
3.1 Comportamento dos gases reais / 95 • 3.2 – A equação de van der Waals / 99 • 3.3 – Covolume e volume molecular / 102 • 3.4 – As constantes de van der Waals / 104 • 3.5 – Verificação da equação de van der Waals / 105 • 3.6 – Outras equações de estado / 105 • 3.7 – Coeficientes térmicos de um gás de van der Waals / 108 • 3.8 – Equação de van der Waals para pressões moderadas. Temperatura de Boyle / 109 • 3.9 – Liqüefação dos gases. O estado crítico / 109 • 3.10 – Determinação das constantes críticas. Lei do diâmetro retilíneo / 113 • 3.11 – Isotermas de van der Waals abaixo do ponto crítico. Continuidade de estado / 116 • 3.12 – Relações entre as constantes críticas e as constantes de van der Waals / 119 • 3.13 – A equação reduzida de van der Waals e o teorema dos estados correspondentes / 122 • 3.14 – Diagrama reduzido de compressibilidade / 125 • 3.15 – Problemas propostos / 128

Capítulo 4
Massa molar de gases e vapores. Dissociação térmica / 131
4.1 – Massa molar aproximada de gases e vapores / 131 • 4.2 – Determinação da massa molar de gases / 133 • 4.3 – Determinação exata da massa molar de gases / 136 •

4.4 – Determinação da massa molar de vapores / 138 • 4.5 – Resultados obtidos na determinação de massas molares / 142 • 4.6 – Associação molecular / 142 • 4.7 – Dissociação térmica / 142 • 4.8 – Grau de dissociação e sua determinação / 144 • 4.9 – Grau de dissociação e pressão parcial / 146 • 4.10 – Dissociação de elementos / 147 • 4.11 – Dissociação de compostos / 148 • 4.12 – Problemas propostos / 149

Capítulo 5

A Primeira Lei da Termodinâmica. Energia interna e entalpia / 151

5.1 – Mecânica e Termodinâmica / 151 • 5.2 – Conversão de trabalho em energia mecânica / 151 • 5.3 – Conversão do trabalho em energia interna / 154 • 5.4 – Calor. A Primeira Lei da Termodinâmica / 155 • 5.5 – Energia interna como função de estado. Expressão analítica da Primeira Lei da Termodinâmica / 159 • 5.6 – Considerações sobre a Primeira Lei / 162 • 5.7 – Energia total e energia interna / 164 • 5.8 – Trabalho e calor não são propriedades / 165 • 5.9 – Trabalho de expansão numa transformação reversível / 168 • 5.10 – Outras formas de trabalho / 177 • 5.11 – Expressão completa da Primeira Lei / 178 • 5.12 – Trabalho elétrico numa transformação química reversível / 179 • 5.13 – Efeito térmico de uma transformação / 181 • 5.14 – Entalpia / 182 • 5.15 – Efeito térmico sob condições restritivas / 183 • 5.16 – Coeficientes térmicos: capacidade térmica a volume constante e a pressão constante / 184 • 5.17 – Variação de entalpia de uma substância a pressão constante / 192 • 5.18 – Outros coeficientes térmicos / 197 • 5.19 – Diferença entre C_P e C_V / 199 • 5.20 – A energia interna e a entalpia dos gases ideais só dependem da temperatura / 200 • 5.21 – Diferença entre C_P *e* C_V nos gases ideais / 203 • 5.22 – Transformações reversíveis de um gás ideal sob condições restritivas / 204 • 5.23 – Transformação isotérmica e reversível de um gás ideal / 205 • 5.24 – Transformação isobárica e reversível de um gás ideal / 207 • 5.25 – Transformação isométrica e reversível de um gás ideal / 208 • 5.26 – Transformação adiabática e reversível de um gás ideal / 210 • 5.27 – Transformações politrópicas e reversíveis de um gás ideal / 215 • 5.28 – Expansão Joule-Thomson / 216 • 5.29 – Processos de liqüefação de gases / 223 • 5.30 – Problemas propostos / 225

Capítulo 6

A Termoquímica / 231

6.1 – Entalpia de reação / 231 • 6.2 – A equação termoquímica / 235 • 6.3 – Calorimetria / 237 • 6.4 – Relação entre o calor de reação a pressão constante e o calor de reação a volume constante / 239 • 6.5 – Leis da Termoquímica / 241 • 6.6 – Entalpia de formação / 245 • 6.7 – Cálculo das entalpias de reação em função das entalpias de formação / 247 • 6.8 – Entalpia de mudança de fase / 248 • 6.9 – Entalpia de mistura ou calor de solução / 250 • 6.10 – Calor integral de solução / 251 • 6.11 – Calor diferencial de solução / 253 • 6.12 – Entalpia de formação de substâncias dissolvidas / 254 • 6.13 – Termoquímica das soluções iônicas / 256 • 6.14 – Entalpia de formação de íons em solução aquosa / 258 • 6.15 – Entalpia de formação de átomos livres / 260 • 6.16 – Entalpia das ligações atômicas / 261 • 6.17 – Variação do calor de reação com a temperatura. Lei de Kirchhoff / 263 • 6.18 – Equação de Kirchhoff para condições padronizadas / 266 • 6.19 – Integração da equação de Kirchhoff / 267 • 6.20 – Outra dedução da Lei de Kirchhoff / 271 • 6.21 – Temperatura de chama e de explosão / 272 • 6.22 – Problemas propostos / 275

Capítulo 7

A Segunda e a Terceira Leis da Termodinâmica. Entropia / 279

7.1 – A Segunda Lei da Termodinâmica / 279 • 7.2 – Máquina térmica / 282 • 7.3 – Máquina frigorífica / 284 • 7.4 – Equivalência entre os enunciados de Kelvin e de Clausius / 285 • 7.5 – O teorema de Carnot / 286 • 7.6 – Escala termodinâmica das temperaturas / 288 • 7.7 – O ciclo de Carnot / 290 • 7.8 – A direção dos fenômenos naturais / 294 • 7.9 – Propriedades do ciclo de Carnot / 300 • 7.10 – Generalização de Clausius / 302 • 7.11 – A função entropia / 303 • 7.12 – Criação de entropia nos processos irreversíveis / 305 • 7.13 – Criação de entropia nos sistemas adiabáticos e nos sistemas isolados / 308 • 7.14 – Entropia e

probabilidade / 309 • 7.15 – Combinação das duas leis da Termodinâmica / 311 • 7.16 – Variação de entropia de um sistema simples / 313 • 7.17 – Variação da entropia de um gás ideal / 318 • 7.18 – Equações termodinâmicas de estado / 322 • 7.19 – Diferença entre C_P e C_V / 323 • 7.20 – Entropia de mudança de fase / 324 • 7.21 – Entropia de mistura / 326 • 7.22 – Entropia de reação / 331 • 7.23 – A Terceira Lei da Termodinâmica. Entropias absolutas / 333 • 7.24 – Entropia-padrão de reação / 337 • 7.25 – Variação da entropia de reação com a temperatura / 340 • 7.26 – Entropias iônicas / 342 • 7.27 – Problemas propostos / 344

Capítulo 8

Energia Livre. Espontaneidade e Equilíbrio. Potencial Químico. Regra das Fases / 347

8.1 – Energia livre de Helmholtz e energia livre de Gibbs / 347 • 8.2 – Equações termodinâmicas fundamentais / 348 • 8.3 – Significado de ΔA e ΔG sob condições restritivas / 349 • 8.4 – Equações termodinâmicas fundamentais para transformações termelásticas / 350 • 8.5 – Variação isotérmica de A e G / 352 • 8.6 – Variação de A e G com a temperatura. Equações de Gibbs-Helmholtz / 354 • 8.7 – Critérios de espontaneidade e de equilíbrio / 355 • 8.8 – Equações termodinâmicas fundamentais para transformações termelásticas de um sistema aberto. Potencial químico / 358 • 8.9 – Equações de Gibbs sob forma integrada / 361 • 8.10 – Equação de Gibbs-Duhem / 363 • 8.11 – Energia de Gibbs de mudança de fase. Potencial químico como fator de ação / 364 • 8.12 – Equilíbrio em um sistema heterogêneo de diversos componentes / 366 • 8.13 – Equilíbrio entre fases de sistema puro / 368 • 8.14 – Contribuição de ΔH e ΔS para o valor de ΔG / 370 • 8.15 – Equação de Clapeyron / 374 • 8.16 – A regra das fases / 375 • 8.17 – Potencial químico e pressão / 377 • 8.18 – Potencial químico, fugacidade e atividade / 380 • 8.19 – Determinação da fugacidade de um gás / 382 • 8.20 – Variação da fugacidade com a pressão. Atividade de sólidos e líquidos / 388 • 8.21 – Variação da fugacidade com a temperatura / 390 • 8.22 – Potencial químico de um componente de uma solução / 391 • 8.23 – Potencial químico, fugacidade e atividade de um componente de uma solução / 392 • 8.24 – Variação da fugacidade de um componente de uma solução com a pressão e com a temperatura / 394 • 8.25 – Potencial químico de um componente de uma mistura de gases / 394 • 8.26 – Problemas propostos / 396

Capítulo 9

Equilíbrio químico e afinidade química / 399

9.1 – Reação química e equilíbrio químico / 399 • 9.2 – Interpretação cinética do equilíbrio químico / 401 • 9.3 – Energia de Gibbs de reação. Espontaneidade e equilíbrio químico / 404 • 9.4 – Isoterma de reação / 408 • 9.5 – Afinidade química / 411 • 9.6 – A constante termodinâmica do equilíbrio químico / 413 • 9.7 – Outras considerações sobre a isoterma de reação / 415 • 9.8 – Contribuição da entalpia de reação e da entropia de reação para a afinidade química / 416 • 9.9 – Variação da afinidade com a temperatura. Equações de Gibbs-Helmholtz / 419 • 9.10 – Variação da afinidade com a pressão / 421 • 9.11 – Equilíbrio químico em fase gasosa / 422 • 9.12 – Equilíbrio químico em misturas líquidas / 427 • 9.13 – Equilíbrio químico entre solutos / 428 • 9.14 – Variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Equação de van't Hoff / 428 • 9.15 – A equação de van't Hoff em sistemas gasosos / 429 • 9.16 – Variação de K_x com a pressão em sistemas gasosos / 430 • 9.17 – Integração da equação de van't Hoff / 431 • 9.18 – Princípio do equilíbrio móvel / 435 • 9.19 – Determinação experimental da constante de equilíbrio / 438 • 9.20 – Determinação da constante de equilíbrio em função de dados calorimétricos e potenciométricos / 443 • 9.21 Determinação de ΔG^0 em função de ΔH^0 e ΔG^0 / 443 • 9.22 – Cálculo de ΔG^0 em função de energias de Gibbs de formação / 445 • 9.23 – Cálculo de ΔG^0 mediante a combinação linear de reações. Combinação de equilíbrios / 447 • 9.24 – Determinação de ΔG^0 em função de dados potenciométricos / 448 • 9.25 – Energia livre de formação de íons em solução aquosa / 449 • 9.26 – Função da energia livre / 451 • 9.27 – Problemas propostos / 454

Capítulo 10
Equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos / 457
10.1 – Generalidades / 457 • 10.2 – A formação do ácido iodídrico / 459 • 10.3 – A formação do óxido nítrico / 461 • 10.4 – A reação do gás de água / 462 • 10.5 – Dissociação do pentacloreto de fósforo / 465 • 10.6 – Formação do trióxido de enxofre / 467 • 10.7 – A síntese da amônia / 469 • 10.8 – A reação de esterificação / 472 • 10.9 – A dissociação do tetróxido de nitrogênio em solução / 473 • 10.10 – A constante de equilíbrio nos sistemas heterogêneos / 475 • 10.11 – Combinação de equilíbrios heterogêneos / 479 • 10.12 – Equilíbrios entre sólidos e solutos / 480

Bibliografia / 483

Apêndice A / 489

Apêndice B / 499

Índice / 505

Introdução

OBJETO E NATUREZA DA FÍSICO-QUÍMICA

A Físico-Química é a ciência que tem por objeto a descrição dos sistemas materiais e de suas transformações, tanto do ponto de vista macroscópico ou externo como do ponto de vista microscópico ou interno. Estas duas faces da mesma realidade constituem a Macrofísico-Química e a Microfísico-Química.

- FÍSICO-QUÍMICA
  - Macrofísico-Química
    - Termodinâmica Química
    - Equilíbrio entre Fases
    - Soluções
    - Eletroquímica
  - Microfísico-Química
    - Cinética Química
    - Química Quântica
    - Físico-Química das Superfícies
    - Termodinâmica Estatística

A Físico-Química é ciência de formação recente, em curso de crescimento e de organização. Sua origem remonta ao ano de 1881, quando Ostwald, van't Hoff e Arrhenius fundaram a *Revista de Físico-Química (Zeitschrift für Physicalische Chemie)* numa época em que se desenvolviam a Termodinâmica Química e a Eletroquímica. Logo após, a nova disciplina começou a ser incluída nos currículos em Leipzig (Ostwald), Gottingen (Nernst, 1891) e Paris (Perrin, 1898).

A Físico-Química não deve ser entendida como um ramo da Química, ao lado da Química Inorgânica, da Química Orgânica ou da Química Analítica, mas sim como um sistema de princípios, leis e teorias que constitui a essência e o substrato da Química. Por isso a Físico-Química é o suporte teórico e doutrinário da Química pura e da Química tecnológica em todas as suas divisões.

Na verdade, a Físico-Química é um simples desenvolvimento da chamada Química Geral ou Teórica, que foi se enriquecendo cada vez mais com as contribuições da Física ao entendimento da estrutura da matéria e da reação química.

A Físico-Química é uma ciência híbrida ou interdisciplinar. Sua gênese é idêntica à de tantas outras (Biofísica, Bioquímica, Biologia Molecular, Geoquímica, Astroquímica etc.), que vão surgindo à medida que o avanço da ciência vai desfazendo os limites artificiais entre os campos do saber em que a nossa limitada capacidade de apreensão dividiu a unidade inerente do Universo.

A Físico-Química se constrói, portanto, com o material de duas ciências e realiza a sua síntese mediante um sistema comum de princípios, leis e teorias que se traduzem em linguagem matemática. Matemática, Física e Química são os ingredientes desta síntese. Por isso, Bunsen (1811-1899), que se destacou pelo emprego de métodos físicos na solução de problemas químicos, não

exagerou ao afirmar que um químico que não é também um físico não serve para grande coisa *(Ein Chemiker der Kein Physiker ist, ist garnichts)*. Deficiências na formação físico-matemática são sempre os principais obstáculos que os químicos encontram no estudo da Físico-Química. Albert Einstein disse, certa vez, que o problema com a Química é que ela é muito difícil para os químicos, significando com isso que estes não possuem a preparação fundamental necessária. Dificuldades semelhantes encontram os físicos no estudo da Físico-Química mas, desta vez, por não possuírem a necessária familiaridade com os fenômenos químicos.

Dois métodos distintos são utilizados pela Físico-Química no estudo dos sistemas materiais, conforme se trate da descrição externa (Macrofísico-Química) ou da descrição interna (Microfísico-Química) dos sistemas materiais: o método macroscópico ou termodinâmico e o método microscópico ou atomístico.

Termodinâmica e Atomística são, pois, as doutrinas fundamentais que, constituindo métodos distintos de abordar o campo da Físico-Química, não são, contudo, contraditórios mas complementares.

O MÉTODO TERMODINÂMICO

A Termodinâmica é um método em que predomina o pensamento dedutivo. Realmente, todo o seu corpo de doutrina decorre de uns poucos conceitos e princípios gerais de natureza empírica. Destacam-se:

a) a Primeira Lei ou Princípio da Conservação da Energia, que resulta da impossibilidade de construir um *perpetuum mobile* de primeira espécie, ou seja, uma máquina capaz de produzir energia à custa do nada;

b) a Segunda Lei ou Princípio do Aumento de Entropia, que resulta da impossibilidade de construir um *perpetuum mobile* de segunda espécie, ou seja, uma máquina capaz de converter isotermicamente calor em trabalho.

Graças a seu caráter universal, estes princípios regem indistintamente os fenômenos físicos e as reações químicas e, por isso, a Termodinâmica enfeixa as duas ciências numa doutrina unitária e harmônica.

Propriedades termodinâmicas dos sistemas materiais são grandezas gerais e macroscópicas suscetíveis de definição operacional e de medida direta ou indireta, tais como massa, volume, pressão, temperatura, composição etc. Importantes propriedades termodinâmicas são oriundas das duas leis fundamentais: a energia interna e a entalpia, da Primeira Lei; a entropia e a energia de Gibbs, da Segunda Lei.

As propriedades termodinâmicas são funções de estado dos sistemas e, por isso, são também chamadas variáveis de estado ou coordenadas termodinâmicas. Por seu intermédio, é possível descrever os estados de equilíbrio e as mudanças de estado ou transformações dos sistemas. Embora essas propriedades sejam a manifestação exterior e global do comportamento de bilhões de partículas, a Termodinâmica clássica as ignora e prescinde de qualquer hipótese sobre a estrutura dos sistemas e sobre o mecanismo íntimo das transformações.

O principal sucesso da Termodinâmica consiste na definição dos critérios de equilíbrio e na medida da espontaneidade com que um sistema em desequilíbrio tende a evoluir, em dadas condições, em direção a um estado de equilíbrio compatível com essas condições. Tratando-se de reações químicas, dá-se a esta espontaneidade o nome de afinidade química. Todavia, a Termodinâmica

nada esclarece sobre a velocidade e sobre o mecanismo da transformação, pois a espontaneidade não condiciona velocidade. Assim, madeira ou carvão, em presença do ar, possuem forte tendência a queimar. Contudo, podem permanecer, indefinidamente, sem reação aparente. É necessário ativar as moléculas num ponto para que a combustão possa iniciar-se e propagar-se. Só a Cinética, como parte da Atomística, permite a abordagem do problema da velocidade de reação.

O desenvolvimento da Termodinâmica Química deve-se principalmente a Ostwald, Nernst, van't Hoff, von Helmholtz, Gibbs e Lewis.

O MÉTODO ATOMÍSTICO

A atomística teve como origem a teoria atômico-molecular de Dalton (1802) e Avogadro (1811), que surgiu na Química como explicação lógica das descontinuidades verificadas nas proporções das massas e dos volumes de combinação.

O método atomístico consiste na elaboração de modelos corpusculares com os quais se procura interpretar as estruturas materiais e suas mudanças. Esses modelos podem ser baseados na Mecânica Clássica ou na Mecânica Quântica. O estudo do movimento dos corpúsculos e suas interações à luz da Mecânica Clássica ficam limitados ao nível molecular. Todavia, o estudo dos estados internos dos corpúsculos e das trocas de energia que afetam esses estados somente é possível com os recursos da Mecânica Quântica, que teve sua origem na interpretação da descontinuidade verificada nos processos de emissão e absorção de energia pela matéria. A Atomística consiste, portanto, na construção de modelos baseados na quantização da massa, do volume e da energia.

O método atomístico caracteriza-se pela predominância do raciocínio indutivo, pois, partindo dos dados da experiência, chega a explicações e representações mecânicas e figurativas nas quais o elemento hipotético é a própria essência do método. A Atomística se constrói, por isso, através de especulações que, submetidas à análise experimental, se renovam e se aperfeiçoam sem cessar.

A Atomística permite a interpretação das relações entre estrutura da matéria e suas propriedades (Química Quântica), assim como da velocidade de reação (Cinética Química).

A Termodinâmica é uma doutrina limitada às conseqüências e teoremas que se extraem de seus princípios, enquanto a Atomística é um método especulativo, que se expande e se renova sob o influxo da pesquisa científica. Todavia, a questão da afinidade é estranha ao método atomístico.

A Termodinâmica Estatística (ou Mecânica Estatística) procura descobrir as relações entre as propriedades macroscópicas dos sistemas e o comportamento cinético e quântico dos corpúsculos que os constituem.

Enquanto a Termodinâmica Clássica é um estudo fenomenológico das relações entre as propriedades macroscópicas, a Termodinâmica Estatística é, sobretudo, uma disciplina na qual as variáveis de estado dos macrossistemas são relacionadas estatisticamente com o comportamento dos microssistemas (átomos e moléculas) que os constituem. Assim, por exemplo, a temperatura e a pressão de uma certa massa de gás ideal são expressas como resultado da energia cinética de suas moléculas, embora estas não possuam individualmente nem pressão nem temperatura.

A Termodinâmica Estatística é, portanto, uma ponte lançada entre a Termodinâmica e a Atomística, isto é, um relacionamento lógico entre os aspectos externos e mensuráveis e a realidade íntima e corpuscular dos sistemas, revelador da complementaridade das duas doutrinas da Físico-Química.

IMPORTÂNCIA DA FÍSICO-QUÍMICA

A Físico-Química é uma ciência integradora de grandes áreas do conhecimento fundamental. Por isso ela tem, antes de tudo, um valor formativo do pensamento científico, do espírito crítico e da capacidade interpretativa da realidade que nos cerca. Ela proporcionou uma visão lógica e global das leis e teorias a que se pode reduzir a enorme diversidade das manifestações da natureza e constitui, assim, um investimento indispensável para o domínio de qualquer ramo da Química, da própria Física e mesmo da Biologia.

A Físico-Química fornece os princípios dos chamados métodos físicos ou instrumentais de análise química que vão deslocando cada vez mais os métodos tradicionais da Química Analítica tanto nos laboratórios de pesquisa como nos laboratórios de controle na indústria. Estes métodos, entre os quais se destacam os ópticos e os elétricos, fundamentam-se nas relações entre constituição e propriedades físicas.

Fundamental é também a Físico-Química para a Tecnologia Química, que se ocupa, essencialmente, com a transformação, em grande escala, de matérias-primas em produtos de maior valor econômico.

Cada indústria química pode ser considerada como uma combinação particular de *operações físicas* unitárias e de *processos químicos* unitários. Operações unitárias são transformações de caráter físico ou mecânico, enquanto os processos unitários são os diferentes tipos de reações químicas.

Desnecessário é, pois, o estudo de cada indústria em particular, mas apenas das operações e processos unitários cuja diversa e variada combinação permite a seqüência adequada a cada indústria.

É evidente que a rentabilidade máxima só é obtida quando se utilizam os dados termodinâmicos e cinéticos no projeto dos diversos elementos que vão constituir a planta industrial, assim como na condução das operações e processos correspondentes. Termodinâmica Química e Cinética Química são, por isso, os instrumentos mais importantes para o engenheiro químico.

Fundamentos da Termodinâmica

Sistemas, propriedades e processos termodinâmicos

Capítulo 1

A Termodinâmica é a ciência das relações entre as propriedades macroscópicas dos sistemas materiais.

O pensamento termodinâmico é predominantemente dedutivo e desenvolve-se a partir de certas premissas e conceitos fundamentais de natureza empírica, pois resultam de medidas e operações experimentais.

Teorias ou hipóteses sobre a microestrutura dos sistemas e sobre o mecanismo íntimo de suas transformações são alheias ao pensamento termodinâmico. Todavia, sabe-se hoje que a realidade dos átomos e moléculas é tão indiscutível como a validez dos princípios sobre os quais se fundamenta a Termodinâmica. Mais do que isso, sabe-se relacionar perfeitamente, mediante a Mecânica Estatística, as propriedades dos corpúsculos com as propriedades termodinâmicas do sistema. Não há, pois, razão para excluir da linguagem termodinâmica os dados da Atomística que, empregados subsidiariamente, iluminam o pensamento termodinâmico.

Por este motivo, inicia-se o capítulo com uma breve introdução que reúne alguns dados da Atomística para, em seguida, formular as idéias básicas, relativas aos sistemas termodinâmicos, suas propriedades e processos a que estão sujeitos. Sem o domínio dessas idéias, o estudante dificilmente poderá progredir no terreno da Termodinâmica.

1.1 – SUBSTÂNCIAS

A matéria apresenta-se sob as mais variadas formas e sob inúmeras espécies. A cada forma particular de matéria dá-se o nome de *corpo*. Espécies de matéria que se podem reproduzir sempre com propriedades definidas e invariáveis, em determinadas condições, chamam-se *substâncias* ou espécies químicas.

Substâncias que se deixam decompor pelos métodos químicos em outras mais simples são chamadas substâncias compostas ou combinações. Um reduzido número de substâncias, cerca de cem, são irredutíveis a outras mais simples pelos processos usuais de análise e separação: são as substâncias simples ou elementos. O número de substâncias compostas – naturais e artificiais – conhecidas pelo homem sobe a quatro milhões.

1.2 – A TEORIA ATÔMICO-MOLECULAR

O desenvolvimento da teoria atômica clássica compreende duas etapas. A primeira estende-se por um período em que se procurou determinar a composição das substâncias pela medida das *massas* em reação (análise e síntese). A experiência acumulada nesse período foi consubstanciada na chamada Lei das Massas de Combinação ou Lei das Massas Equivalentes, da qual decorre o conceito de átomo e a determinação das massas atômicas. A segunda etapa compreende a medida dos *volumes* com que se combinam as substâncias em estado gasoso, do que resultou a Lei

dos Volumes de Combinação. Como conseqüência, foi a teoria atômica enriquecida com o conceito de molécula, a hipótese de Avogadro e a determinação das massas moleculares.

A Lei das Massas Equivalentes é a expressão da descontinuidade, ou seja, da quantização da massa. A Lei dos Volumes de Combinação é a expressão da quantização do volume. A Lei da Racionalidade dos Índices, de Haüy, é também conseqüência da quantização do volume, nos sólidos. Posteriormente, verificou-se que a energia emitida, ou absorvida, pelos átomos, núcleos e moléculas é também quantizada, de sorte que a energia destas unidades estruturais só pode variar escalonadamente ou por *quanta*.

1.3 – A UNIDADE DE MASSA ATÔMICA

Medir uma grandeza é compará-la com outra da mesma espécie, tomada, por convenção, como unidade. Assim, se G representa uma grandeza e g a unidade escolhida,

$$\frac{G}{g} = n \qquad G = ng$$

de modo que uma grandeza é sempre expressa por um número seguido do nome da unidade escolhida.

Para medir as massas dos átomos e moléculas, convém arbitrar uma unidade de mesma ordem de grandeza destas massas a fim de evitar números muito pequenos. Em 1961, por acordo internacional, foi definida uma unidade de massa atômica tomando-se como elemento de referência o isótopo mais abundante do carbono, isto é, o isótopo C^{12} (que possui doze núcleons) e postulando que a massa atômica deste nuclídeo é igual a doze unidades de massa atômica (u):

$$m_{C^{12}} = 12{,}000 \text{ u} \qquad (1.1)$$

Dessa forma, a unidade do sistema internacional de massas atômicas é igual a 1/12 da massa do isótopo C^{12} do carbono.

1.4 – O NÚMERO DE AVOGADRO. MOL

As expressões átomo-grama, molécula-grama, íon-grama, fórmula-grama têm sido empregadas para designar massas, em gramas, *numericamente* iguais às massas atômicas, moleculares, iônicas ou formais[1] das substâncias consideradas. É óbvio que as quantidades referidas (expressas em gramas) guardam entre si a mesma proporção que existe entre as massas atômicas, moleculares, iônicas e formais (expressas em u) das substâncias consideradas e deverão conter, por isso, o mesmo número de unidades estruturais (átomos, moléculas, íons e unidades formais).

[1] Certos compostos não são constituídos de moléculas propriamente ditas. É o caso dos sais e dos radicais livres, cuja composição é, entretanto, expressa por uma fórmula unitária. Nesses casos, não é rigoroso falar em molécula-grama, sendo preferível fórmula-grama.

Este número – comum a todas as quantidades definidas – chama-se número de Avogadro. E como a unidade de massas atômicas foi referida ao isótopo C^{12}, a mesma referência vale para o número de Avogadro que fica assim definido: *número de Avogadro é um número de unidades estruturais igual ao número de átomos contidos em* 12,000 g *do isótopo* C^{12} *do carbono.*

O número de Avogadro é uma das constantes fundamentais da Atomística. A sua determinação, feita pelos mais distintos processos, tem dado resultados concordantes no limite do erro experimental. O resultado mais exato foi obtido pela medida direta do comprimento de onda dos raios X. Representando esta constante pelo símbolo $\bar{N}$, tem-se:[2]

$$\bar{N} = 6{,}023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \tag{1.2}$$

Do número de Avogadro decorre o conceito de *mol* (do latim *moles, molis* = grande massa; molécula = pequena massa).

Mol é a quantidade de matéria contida num conjunto de $\bar{N}$ *unidades estruturais de um sistema.*

As expressões átomo-grama, molécula-grama, íon-grama e fórmula-grama podem ser abandonadas e substituídas por um mol de átomos, um mol de moléculas, um mol de íons e um mol de unidades formais, significando, em cada caso, a massa do mesmo número $\bar{N}$ de unidades constituintes das substâncias consideradas.

A massa de um mol, chamada *massa molar*, depende naturalmente da massa das partículas constituintes. Assim se tem, por exemplo:

1 mol de átomos de C^{12} = 12,000 g de C^{12};

1 mol de átomos de hidrogênio = 1,008 g de H;

1 mol de moléculas de hidrogênio = 2,016 g de H_2;

1 mol de moléculas de água = 18,016 g de H_2O;

1 mol de íons sódio = 23 g de Na^+;

1 mol de unidades $Na^+ Cl^-$ = 58,5 g de $Na^+ Cl^-$.

A massa molar de uma mistura de duas ou mais substâncias será uma massa molar média, pois as unidades constituintes possuem massas diferentes.

O mol pode ser utilizado como quantidade de matéria nos mais diversos sistemas de estrutura descontínua. Tem-se assim um mol de elétrons, de nêutrons, de prótons, podendo-se até imaginar um mol de maçãs ou de estrelas.

Conhecido o número de Avogadro, pode-se exprimir o valor da unidade de massa atômica em gramas. De fato, tomando um mol de C^{12},

$$1\ \text{u} = \frac{12{,}000}{6{,}023\times10^{23}}\frac{1}{12} = \frac{1}{6{,}02\times10^{23}} = 1{,}66\times10^{-24}\ \text{g} \tag{1.3}$$

[2] Para se ter uma idéia da grandeza do número de Avogadro, imagine uma máquina capaz de contar 200 milhões (20×10^6) de moléculas por segundo. Tal máquina levaria 100×10^6 anos para contar as moléculas contidas, por exemplo, em dois gramas de hidrogênio (um ano $\approx 3 \times 10^7$ segundos).

Vê-se, pois, que as massas atômicas e moleculares são da ordem de 10^{-24} g. Assim, para uma molécula de água, tem-se:

$$m_{H_2O} = 18{,}016 \text{ u molécula}^{-1}$$

ou

$$m_{H_2O} = 18{,}016 \text{ x } 1{,}66 \text{ x } 10^{-24} = 29{,}9 \text{ x } 10^{-24} \text{ g.molécula}^{-1}$$

enquanto a *massa molar* da água (massa de $\overline{N}$ moléculas) será:

$$\overline{M}_{H_2O} = 18{,}016 \text{ g.mol}^{-1}$$

A comparação entre propriedades *extensivas* de diferentes substâncias (propriedades que dependem da massa) pode ser feita referindo-as à mesma massa. Quando referidas ao grama ou ao quilograma, elas se chamam específicas: volume específico, calor específico etc. Os químicos preferem referi-las ao mol, caso em que se chamam propriedades molares, tais como volume molar, calor molar etc. Nesse caso comparam-se as propriedades de igual número de partículas, o que equivale a comparar partícula com partícula.

Em geral, se Z representa uma propriedade extensiva, ter-se-á:

$$z = \frac{Z}{M} \text{ (propriedade.g}^{-1}\text{)}; \qquad \overline{Z} = \frac{Z}{n} \text{ (propriedade.mol}^{-1}\text{)}$$

onde o número de móis é dado por

$$n = \frac{M}{\overline{M}} \text{ (mol)}$$

1.5 – A LEI DE AVOGADRO

Avogadro (1811), para conciliar a Lei dos Volumes de Combinação de Gay-Lussac (1805), com a Teoria Atômica de Dalton (1802), introduziu na Química o conceito de molécula e admitiu que volumes iguais de gases ideais (isto é, gases muito rarefeitos), *nas mesmas condições de pressão e temperatura, contêm o mesmo número de moléculas.*

Dito de outra forma: quando gases ideais se encontram nas mesmas condições de pressão e temperatura, a parcela do volume total que corresponde a cada molécula é a mesma, independentemente de sua natureza; ou, nessas condições, cada molécula "habita" o mesmo volume, embora sejam diferentes sua massa e seu volume próprio.

A hipótese de Avogadro é sustentada, também, por argumentos de natureza física, como seja, a identidade – para os gases ideais – dos coeficientes de compressibilidade, dilatação e tensão.

A hipótese de Avogadro, dada à boa concordância entre as conseqüências que dela se extraem e os dados experimentais, adquiriu o valor de lei, figurando ao lado das demais leis dos gases ideais.

1.6 – A TEORIA CINÉTICA DA MATÉRIA

A teoria cinética da matéria constituiu-se em importante complemento à teoria atômico-molecular: não só a matéria possui uma estrutura corpuscular, como estão os corpúsculos em contínuo movimento, trocando energia entre si.

O postulado do movimento apóia-se sobre os conhecidos fenômenos de difusão de gases, de líquidos e até de sólidos. Em particular, o movimento browniano (descoberto pelo botânico inglês Brown, em 1827) constitui prova irrefutável do movimento molecular.

Além da energia cinética de translação, as moléculas de um gás, ou de um líquido, possuem energia cinética de rotação, enquanto no interior da molécula os átomos são dotados de energia vibratória (cinética + potencial). Energia vibratória possuem também as partículas de um sólido (cristal), que ocupam posições regulares num retículo tridimensional.

Admite-se também que, além da energia cinética, as moléculas possuam energia potencial como conseqüência das forças intermoleculares de atração e de repulsão; as primeiras, de longo alcance; as outras, de pequeno alcance. A existência de forças de atração é visível na resistência que os sólidos oferecem à divisão e à ruptura, assim como na energia necessária para vaporizar um líquido. Por outro lado, a pequena compressibilidade dos líquidos e dos sólidos mostra que, a pequenas distâncias, surgem forças de repulsão que se opõem à maior aproximação entre as moléculas.

À primeira vista, pode-se admitir que as partículas da matéria se comportem, nas colisões, como esferas perfeitas e elásticas e que as trocas de energia obedeçam às leis da Mecânica Clássica. Todavia, sabe-se hoje que, na escala dos átomos e moléculas, a energia de translação, rotação e vibração varia descontinuamente, ou por *quanta*, embora os *quanta* de translação sejam tão pequenos que se pode admitir uma variação contínua para a energia cinética de translação. A Mecânica Quântica trouxe uma importante contribuição à teoria cinética, permitindo a interpretação rigorosa da capacidade térmica dos gases e dos sólidos e de sua variação com a temperatura.

De acordo com a teoria cinético-molecular, o conteúdo de energia de um corpo (energia interna) consiste na soma da energia cinética e da energia potencial de todos os corpúsculos que o constituem. A energia transmitida a um corpo converte-se, portanto, num acréscimo de energia cinética e/ou potencial das suas partículas. Admite-se, todavia, que dessa energia só aquela parcela que se converte em acréscimo da energia cinética de translação das moléculas dos gases e líquidos ou da energia vibratória das unidades estruturais dos sólidos manifesta-se sob forma de aumento da temperatura (calor sensível), enquanto a parcela que se converte em energia potencial manifesta-se sob a forma de um aumento de volume, mudança de fase ou reação química (calor latente). Transmissão de calor de uma região quente para uma região fria de um corpo nada mais é que transmissão de energia cinética entre as moléculas por colisões sucessivas. Admite-se, portanto, que a temperatura absoluta seja uma certa função da energia cinética média de translação das moléculas nos gases e nos líquidos ou da energia cinética média de vibração das partículas num sólido.

Algo pode ser dito agora a respeito das forças intermoleculares de atração e repulsão, ambas de origem eletrostática, mas de avaliação complexa.

Deixando de lado as forças de atração íon-íon e íon-dipolo, limitamo-nos à consideração das forças de van der Waals, assim chamadas por serem responsáveis pelos desvios dos gases em relação ao comportamento ideal. Distinguem-se:

a) atração *dipolo-dipolo*. Moléculas eletricamente heterogêneas comportam-se como dipolos permanentes (CO, H_2O, NO, HCl, NH_3 etc.). A atração dipolo-dipolo produz um *efeito de orientação* das moléculas, ao qual se opõe à agitação molecular, tanto mais intensa quanto mais elevada a temperatura;

b) atração *dipolo-dipolo induzido*. Um dipolo permanente induz polaridade em moléculas vizinhas, sejam estas apolares ou polares, gerando assim uma força de atração: é o chamado *efeito de indução*.

c) atração entre *moléculas apolares* (He, H_2, CO_2, CH_4 etc.). Segundo London (1930), a distribuição simétrica das cargas elétricas nas moléculas apolares representa apenas uma *média no tempo*, pois a configuração instantânea é geralmente assimétrica. Por isso, as moléculas tidas como apolares possuem, na realidade, uma polaridade flutuante que induz polaridade nas moléculas vizinhas e vice-versa. As forças atrativas resultantes são conhecidas como forças de London, ou *forças de dispersão*, por serem responsáveis, também, pelo fenômeno da dispersão da luz. Note-se que as forças de London estão presentes também nas moléculas polares, nas quais se fazem sentir os três efeitos.

As forças de van der Waals aumentam quando diminui a distância entre duas moléculas, mas simultaneamente começam a atuar as forças de repulsão, que crescem rapidamente a pequenas distâncias, porque os envoltórios eletrônicos das moléculas começam a se repelir, sobrepujando as forças de atração.

O diagrama da Figura 1.1 descreve a variação da energia potencial E entre duas moléculas *apolares* à medida que varia a distância r entre elas. Cálculos quanto-mecânicos das forças de London indicam que a energia potencial de atração entre duas moléculas *apolares* varia com o inverso da sexta potência da distância entre os respectivos centros, ou seja,

$$E \text{ (atração)} = -\frac{A}{r^6}$$

sendo o sinal negativo devido ao fato da energia potencial de atração aumentar com o aumento da distância r.

Embora não exista, para as forças de repulsão de pequeno alcance, nenhuma representação analítica simples, uma aproximação conveniente é dada por

$$E \text{ (repulsão)} = \frac{B}{r^n}$$

devendo n ser maior que seis para que este termo prepondere a pequenas distâncias, podendo-se tomar $n = 2 \times 6 = 12$. Somando as duas energias potenciais, obtém-se o conhecido potencial (6-12) de Lennard-Jones (1924):

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \qquad (1.4)$$

onde A e B são constantes que dependem da natureza das moléculas.

A curva da Figura 1.1 é a expressão gráfica desta função. Vê-se que, à distância r = ∞, a energia potencial entre duas moléculas é nula, diminuindo quando *r* diminui (torna-se negativa), atingindo um valor mínimo ε, à distância r_e, ponto no qual atração e repulsão se equilibram. Quando *r* diminui ainda mais, a energia potencial aumenta bruscamente devido à preponderância das forças repulsivas e retoma o valor zero à distância σ que pode ser considerada a distância de menor aproximação entre duas moléculas numa colisão. Esta distância é denominada diâmetro de colisão molecular ou diâmetro molecular efetivo.

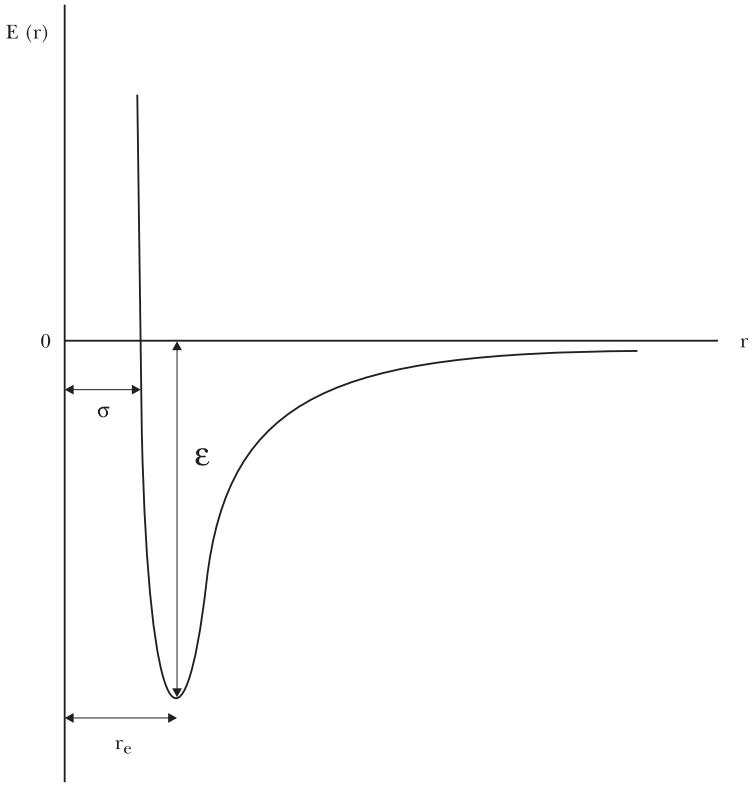


Figura 1.1 – Variação da energia potencial entre duas moléculas com a distância, segundo a função 6-12 de Lennard-Jones

A equação de Lennard-Jones pode ser expressa também em termos dos parâmetros σ e ε, ou seja, diâmetro molecular e profundidade do poço de potencial:

$$E = 4\varepsilon\left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right] \qquad (1.5)$$

Percebe-se que o afastamento entre moléculas a partir da sua posição de equilíbrio é acompanhado de aumento de sua energia potencial, o que só é possível à custa de um decréscimo equivalente de sua energia cinética de translação, vale dizer, de queda de temperatura. É por isso que a

expansão livre de um gás, a vaporização de um líquido ou a fusão de um sólido só se podem realizar isotermicamente se ao sistema for comunicada energia do exterior: esta energia corresponde aos calores latentes de expansão, vaporização e fusão.

A teoria cinética permite elaborar modelos simples e compreensivos dos diversos estados de agregação da matéria.

Considere-se, preliminarmente, um gás *ideal*, que é o mais simples estado da matéria que se pode imaginar. A teoria cinética define um gás ideal como um sistema constituído de moléculas em movimento desordenado e inteiramente livres de forças de atração e repulsão. Um gás ideal é um estado em que a matéria se encontra em "desordem ideal", pois não há qualquer vínculo ou interação entre as moléculas. Essas se comportam como pontos materiais dotados de massa, mas sem volume, pois são as forças de repulsão, aqui ausentes, que conferem volume às moléculas. Por isso, num gás ideal, o volume livre se confunde com o volume total da massa gasosa.

A pressão gasosa é o resultado estatístico de bilhões de colisões moleculares contra as paredes do invólucro. Ela é proporcional à freqüência das colisões por unidade de superfície da parede e ao *momentum* transferido das moléculas à parede em cada colisão. De acordo com a teoria cinética, a pressão exercida por N moléculas de gás ideal que ocupam um volume V é expressa por:

$$P = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle \varepsilon_T \rangle ; \qquad PV = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_T \rangle \tag{1.6}$$

onde $\langle \varepsilon_T \rangle$ é a energia cinética média de translação de uma molécula, enquanto N/V é a concentração dada em número de moléculas por unidade de volume.

Só um gás muito rarefeito ($P \to 0$) se aproxima deste modelo, porque então as distâncias intermoleculares são tão grandes que as forças de atração e repulsão podem ser ignoradas. Para tais gases, obtém-se, empiricamente e por extrapolação da relação PV/T, a pressão nula:

$$P = \frac{n}{V} RT ; \qquad PV = nRT \tag{1.7}$$

onde n/V é a concentração do gás em número de móis por unidade de volume e R é uma constante.

A equação (1.7) define uma escala de temperatura denominada escala de gás ideal ou absoluta. Comparando-se as equações (1.6) e (1.7) e lembrando que $n = N / \bar{N}$, se obtém:

$$\frac{2}{3} N \langle \varepsilon_T \rangle = nRT = \frac{N}{\bar{N}} RT$$

$$\langle \varepsilon_T \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{\bar{N}} T = \frac{3}{2} kT \tag{1.8}$$

onde $k = R / \bar{N}$ é a constante de Boltzmann. A equação (1.8) mostra que existe uma relação de simples proporcionalidade entre a energia cinética média de translação das moléculas e a temperatura absoluta do gás ideal.

Os gases *reais* não cumprem a equação (1.7) e dela se afastam tanto mais quanto maior a pressão e mais baixa a temperatura, porque intervêm agora as forças intermoleculares. As moléculas de um gás real podem ser assimiladas a esferas elásticas com um diâmetro que varia de 2 a 4 Å ($1\ Å = 10^{-10}$ m), mas a distância média entre elas deixa um volume livre considerável, o que explica a alta compressibilidade e a baixa viscosidade dos gases.

Enquanto a temperatura de um gás se mantém superior à temperatura crítica que o caracteriza, a energia de translação de suas moléculas é suficientemente grande para impedir a sua aglomeração sob a ação das forças de atração e o gás não se liqüefaz, por maiores que sejam as pressões aplicadas.

O movimento das moléculas de um gás é inteiramente caótico, pois a velocidade de cada uma varia em direção e grandeza após cada colisão. Contudo, a temperatura e pressão constantes, estabelece-se numa massa gasosa um estado estacionário caracterizado por *distribuição inalterável* dos valores da velocidade entre as moléculas presentes. A lei dessa distribuição foi estabelecida analiticamente por Maxwell (1860) e confirmada por experiências posteriores de Stern (1924) e outros.

A equação de Maxwell (1.9) dá o número de moléculas, dN_c, cuja velocidade está entre c e $c + dc$, em função do número total N de moléculas presentes, de sua massa m, da temperatura T e da velocidade c considerada.

$$dN_c = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT}\,dc \qquad (1.9)$$

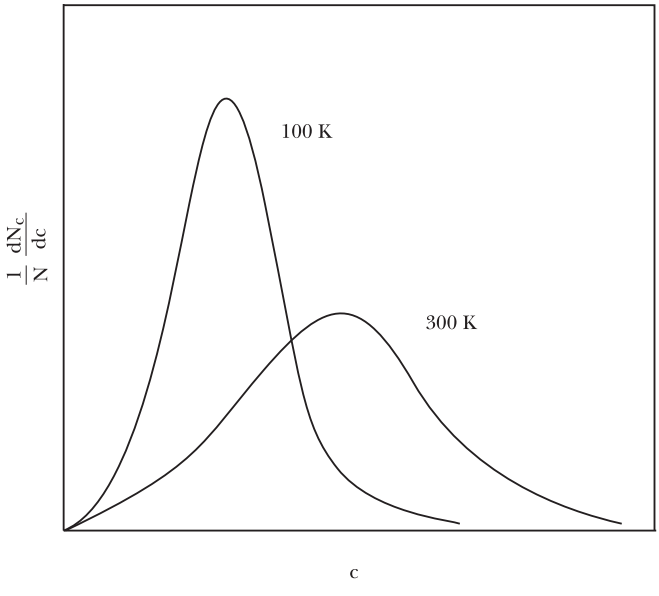


Figura 1.2 – Distribuição de Maxwell para o nitrogênio em duas temperaturas

Esta equação pode ser escrita sob a forma:

$$\frac{dN_c}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc \qquad (1.10)$$

onde a função representa agora a probabilidade de encontrar uma molécula com velocidade entre c e $c + dc$, dividida pelo intervalo dc.

A curva de distribuição de Maxwell na Figura 1.2 mostra que a maior parte das moléculas possui velocidades que se acumulam em torno da velocidade mais provável, α, correspondente ao máximo da curva, enquanto poucas moléculas possuem velocidades muito baixas ou muito altas. O diagrama mostra, também, que o aumento de temperatura alarga o intervalo de distribuição e desloca α para valores mais elevados. A área sob as duas curvas é a mesma e igual à unidade em ambos os casos. Isso determina o alargamento da curva à medida que a temperatura sobe. A distribuição das velocidades depende, também, da massa das moléculas: numa dada temperatura, um gás "pesado" possui uma distribuição de velocidade mais estreita que um gás "leve".

A temperatura é, de certa forma, uma medida da faixa de distribuição, de modo que no zero absoluto, a distribuição torna-se infinitamente estreita e todas as moléculas possuem a mesma velocidade, que é nula.

Líquidos e sólidos distinguem-se nitidamente dos gases por sua densidade e são chamados genericamente de *fases condensadas*. Assim, por exemplo, a 0°C e pressão de 1 atm, um grama de água líquida ou sólida possui um volume 1250 vezes menor que no estado de vapor.

Num líquido, a distância média entre as moléculas é da ordem de grandeza do seu diâmetro e o volume livre é pequeno em relação ao volume total. A tais distâncias, a atração entre as moléculas é considerável, de modo que sua energia potencial é pequena comparada com a que possui no estado gasoso. A diferença corresponde, como vimos, ao calor de vaporização.

Nos líquidos, as moléculas possuem, também, movimentos desordenados de translação e rotação como nos gases, porém a desordem na distribuição espacial é menor devido ao reduzido volume livre.

Pela mesma razão os líquidos são pouco compressíveis, embora suas moléculas possam intrometer-se entre os espaços livres, afastando outras, o que os faz escoar sob tensão e lhes confere uma viscosidade muito superior à dos gases.

Diferem os sólidos dos líquidos por estarem as suas partículas presas a um arranjo regular segundo um retículo de três dimensões, com um volume livre um pouco menor e, assim como os líquidos, possuem pequeno coeficiente de compressibilidade. Todavia, os sólidos não escoam sob pequenas tensões como os líquidos, mas se deformam voltando à forma originária quando removida a tensão.

As partículas que constituem o retículo sólido não estão em repouso, mas vibram em torno de posições de equilíbrio tanto maior quanto mais alta for a temperatura. A energia de vibração de uma partícula é a soma da energia cinética e da energia potencial. A temperatura de fusão, a amplitude de oscilação torna-se tão grande que o retículo se destrói e suas partículas passam a deslocar-se livremente. Como o afastamento entre as partículas aumenta a sua energia potencial, a fusão se faz com absorção de energia do meio externo.

1.7 – SISTEMA E MEIO EXTERNO

Sistema termodinâmico é o conteúdo de um volume macroscópico que foi escolhido como objeto de investigação e considerado separadamente do resto do Universo, chamado de meio externo ou vizinhança.

Um sistema é limitado por uma superfície que, embora arbitrária, deve ser perfeitamente definida. Ela constitui a fronteira que separa o sistema do meio externo.

Sistema e meio externo interagem através dos limites do sistema e esta interação se exerce mediante uma troca de energia e/ou de matéria. Portanto, nenhum sistema se transforma sem que se transformem também os corpos da vizinhança, a não ser que o sistema esteja completamente isolado do meio externo.

$$\text{Matéria} \rightleftharpoons \text{SISTEMA} \rightleftharpoons \text{Energia} \begin{cases} \text{Trabalho} \\ \text{Calor} \end{cases}$$

Os sistemas podem ser isolados, fechados ou abertos.

Sistemas isolados são os que não trocam matéria nem energia com o meio externo: diz-se que tais sistemas são de massa e energia constantes. *Sistemas fechados* não trocam matéria, mas podem permutar energia: são sistemas de massa constante. *Sistemas abertos* podem, ao contrário, trocar matéria com sistemas vizinhos: sua massa é variável.

Serão considerados aqui, em geral, apenas sistemas fechados, a não ser que se declare expressamente que o sistema é aberto. Note que um sistema fechado pode ser constituído de subsistemas abertos: é o que acontece com um sistema heterogêneo cujas fases trocam matéria entre si e são, portanto, subsistemas abertos, embora o conjunto seja fechado.

De fundamental importância em Termodinâmica é a medida de quantidades de energia trocadas entre sistema e meio externo durante uma transformação, porque essas quantidades estão diretamente relacionadas com as variações das propriedades termodinâmicas do sistema.

Ao transferir-se do sistema ao meio externo, ou inversamente, a energia manifesta-se sob forma de trabalho, quando uma força atua entre ambos e manifesta-se sob a forma de calor, quando há uma diferença de temperatura entre ambos. Todavia, estas quantidades só podem ser medidas no meio externo.

Para analisar rigorosamente a transformação de um sistema fechado, este pode ser encerrado num invólucro sólido cuja superfície interna constitua a fronteira do sistema enquanto, do outro lado, o meio externo pode ser organizado sob forma de um reservatório de trabalho e de um reservatório de calor. O primeiro nada mais é que um sistema que só pode trocar energia sob forma de trabalho, enquanto o segundo é um sistema que só pode trocar energia sob forma de calor.

Assim, em cada experiência, o sistema em estudo pode ser posto em comunicação com um reservatório de trabalho, mediante uma parede móvel do invólucro (pistão) e também com um reservatório de calor, mediante uma parede diatérmica (permeável ao calor). Dessa forma, as quantidades de energia trocadas podem ser medidas em função das variações do conteúdo de trabalho e de calor dos reservatórios (Figura 1.3).

O reservatório de trabalho é um dispositivo por meio do qual pode-se acumular trabalho sob a forma de energia potencial de um peso. Então, o acréscimo de energia potencial do reservatório (elevação do peso) medirá a energia entregue pelo sistema ao meio externo sob forma de trabalho, enquanto o decréscimo de energia potencial (descida do peso) medirá a energia recebida pelo sistema sob a forma de trabalho. A própria atmosfera pode atuar como um reservatório de trabalho, pois a pressão atmosférica, ao atuar sobre a superfície do pistão, exerce sobre o sistema uma força perfeitamente conhecida. Se o trabalho trocado for de natureza elétrica, uma bateria poderá servir de reservatório.

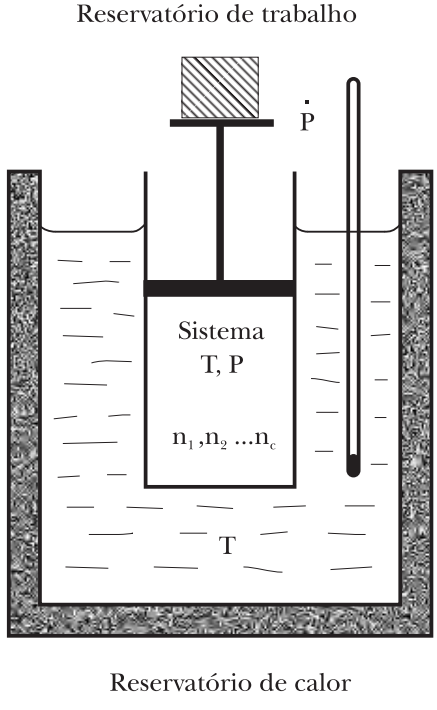


Figura 1.3 – Medida das trocas de energia entre sistema e meio externo

O reservatório de calor é um calorímetro. Ele consiste, essencialmente, numa massa de água de grande capacidade térmica. A energia cedida pelo sistema, sob forma de calor, é medida por meio do produto da capacidade térmica pela elevação da temperatura do calorímetro. Ao contrário, uma queda de temperatura do calorímetro permite calcular a energia recebida pelo sistema sob forma de calor.

Mediante dispositivos adequados, é possível impor certas condições *restritivas* à evolução do sistema, de modo que, enquanto se fixam certas variáveis, relacionam-se as demais.

Assim, uma transformação pode ser conduzida a volume constante (*transformação isométrica*) quando a parede móvel (ou pistão) do invólucro for imobilizada. Será a pressão constante (*isobárica*) quando o pistão se deslocar de modo a permitir equilíbrio entre a pressão interna P e uma pressão externa constante $\dot{P}$ (como a pressão atmosférica). Uma transformação chama-se *adiabática* quando as paredes do invólucro são adiabáticas, isto é, impermeáveis ao calor. Será *isotérmica* se as paredes do invólucro forem diatérmicas, de modo que as trocas de calor entre o sistema e o

meio externo permitam a manutenção do equilíbrio entre a temperatura interna, T, e uma temperatura externa constante, $\dot{T}$.

Transformações { isométricas; isobáricas; adiabáticas; isotérmicas

Distinguem-se, além disso, transformações isentálpicas, isentrópicas, politrópicas etc.

1.8 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Uma entidade é dada por conhecida quando são conhecidas as qualidades, ou atributos, que a distinguem dos outros seres. Da mesma forma, um sistema pode ser descrito e caracterizado por suas propriedades termodinâmicas.

Propriedades termodinâmicas são quantidades macroscópicas, acessíveis à medida experimental direta ou indireta, e relacionadas com o estado interno do sistema, por serem o resultado estatístico das propriedades dos corpúsculos que o constituem.

As propriedades termodinâmicas são também chamadas variáveis, coordenadas ou parâmetros termodinâmicos e se classificam em extensivas e intensivas.

Propriedades { extensivas; intensivas { propriamente ditas; derivadas das extensivas

Propriedades *extensivas* são aquelas que dependem da quantidade de matéria contida no sistema. Elas são aditivas, pois o valor de uma propriedade extensiva é igual à soma das contribuições de cada uma das partes (ou subsistemas) em que o sistema pode ser dividido. São propriedades extensivas: a massa ou o número de móis, o volume, a capacidade térmica, tendo especial importância diversas propriedades medidas em unidades de energia que serão definidas oportunamente, tais como a energia interna, a entalpia, a entropia etc.

Propriedades *intensivas* são aquelas que não dependem da extensão do sistema e não são, portanto, aditivas. O valor de uma propriedade intensiva é bem determinado em cada ponto do sistema. Esse valor pode ser o mesmo em todos os pontos da extensão do sistema ou pode variar de um ponto a outro, mas nunca se altera quando se divide o sistema em subsistemas.

As propriedades intensivas classificam-se em intensivas propriamente ditas e intensivas derivadas das extensivas. Entre as primeiras, contam-se a temperatura, a pressão, a tensão superficial, a viscosidade, o índice de refração e a constante dielétrica. As outras são extensivas referidas à unidade de massa ou de volume do sistema ou de um componente do sistema, adquirindo assim qualidade intensiva. São propriedades intensivas deste tipo as propriedades específicas, as propriedades molares e todas as variáveis de composição de um sistema. Assim, volume específico ($m^3.kg^{-1}$), volume molar ($m^3.mol^{-1}$), calor específico ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), calor molar ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), potencial químico ($J.mol^{-1}$) e molaridade ($mol.L^{-1}$) são propriedades intensivas.

Em geral, a taxa de variação de uma propriedade extensiva com outra extensiva resulta numa intensiva, enquanto a taxa de variação de uma extensiva com uma intensiva permanece extensiva. Assim, encontrar-se-á mais adiante:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu \; ; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T} = V$$

Certas propriedades intensivas têm especial importância, porque estão relacionadas com a troca de energia entre sistema e meio externo. Tem-se a pressão (P) para o trabalho de expansão; força eletromotriz (E) para o trabalho elétrico; tensão superficial (γ) para o trabalho de aumento de superfície etc., enquanto a troca de calor depende da temperatura (T). Estes fatores intensivos têm características de "fatores de ação", pois são as diferenças de pressão, de força eletromotriz, de temperatura etc. que determinam a direção do fluxo de energia e a direção da própria transformação. Essas diferenças são como "forças motrizes" da transformação, notando-se que o fator de ação que determina o transporte de um componente de uma a outra fase do sistema, ou a própria direção da transformação química, é o chamado *potencial químico* (μ).

1.9 – SISTEMAS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS. FASES

Sistema *homogêneo* é aquele cujas propriedades intensivas (variáveis de composição, densidade etc.) são idênticas em todos os pontos ou variam sem descontinuidade. Trata-se, evidentemente, de um critério macroscópico, pois do ponto de vista microscópico nenhum sistema é homogêneo.

Sistema *heterogêneo* é aquele constituído por dois ou mais subsistemas homogêneos, limitados entre si por superfícies bem definidas (interfaces) nas quais se verificam variações bruscas de propriedades. A cada subsistema homogêneo dá-se o nome de *fase*, não sendo necessário que uma fase seja uma região contínua. Um sistema homogêneo é, portanto, monofásico.

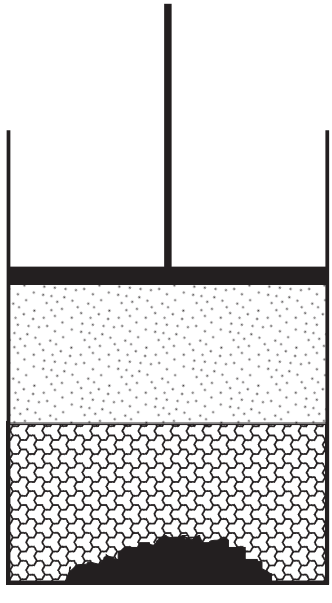


Figura 1.4 – Sistema heterogêneo

Na Figura 1.4, representa-se um sistema trifásico, constituído de uma solução saturada de NaCl (fase líquida) em equilíbrio com vapor d'água (fase gasosa) e com cristais do sal (fase sólida), notando-se que o sólido não é contínuo. Entretanto, o que caracteriza, no caso, a homogeneidade do sólido é a identidade de composição e demais propriedades entre todos os cristais de NaCl.

Como os gases são miscíveis em todas as proporções, não haverá, em sistemas heterogêneos, mais de uma fase gasosa, podendo haver, entretanto, diversas fases líquidas e sólidas.

1.10 – SOLUÇÃO. COMPOSIÇÃO DE UMA SOLUÇÃO

Componente de um sistema é qualquer substância ou espécie química que participa de sua composição.

Solução é um sistema homogêneo (ou fase de um sistema heterogêneo) de que participam dois ou mais componentes. Conforme o estado de agregação da solução, distinguem-se soluções gasosas, líquidas e sólidas. O ar, a água do mar e o latão são exemplos dos três tipos de solução.

Os c componentes de uma fase podem ser numerados de 1 a c. Se i representa qualquer um deles,

$$i = 1,2,...,c$$

A composição de uma solução fica conhecida quando é dada a massa de cada um dos componentes ou, alternativamente, o número de móis de cada um deles:

$$M = M_1 + M_2 + \ldots + M_c = \sum_i M_i \tag{1.11}$$

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_c = \sum_i n_i \tag{1.12}$$

Contudo, é preferível exprimir a composição por meio de variáveis *intensivas* (concentrações) que resultam da razão entre duas extensivas de massa ou de volume. Por isso, há diversas maneiras de exprimir a composição de uma solução.

Fração mássica, fração volúmica, fração mássico-volúmica e *fração molar* são definidas, respectivamente, pelos quocientes

$$\frac{M_i}{\sum_i M_i}; \quad \frac{V_i}{\sum_i V_i}; \quad \frac{M_i}{\sum_i V_i}; \quad \frac{n_i}{\sum_i n_i} \tag{1.13}$$

Obviamente, a soma das frações de $i = 1$ a $i = c$ é igual à unidade, de modo que a composição de uma solução fica determinada por $(c - 1)$ variáveis intensivas de concentração. Essas frações multiplicadas por cem dão as concentrações em porcentagem.

A fração molar, assim representada

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \tag{1.14}$$

é a maneira mais racional de exprimir a composição de uma solução e para ela se tem:

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_c = \sum_i x_i = 1 \tag{1.15}$$

$$100x_1 + 100x_2 + \ldots + 100x_c = 100 \tag{1.16}$$

A primeira soma mostra que a fração molar x_i pode ser considerada como o número de móis do componente *i* em uma amostra em que o número de móis é igual à unidade. Na segunda soma, o produto $100x_i$ dá o número de móis do componente *i* em uma quantidade da solução que contém, ao todo, cem móis de componentes: é a concentração em móis %.

Além disso, as frações molares guardam entre si a mesma proporção que o número de móis:

$$x_1 : x_2 : \ldots : x_c = n_1 : n_2 : \ldots : n_c \tag{1.17}$$

Molalidade, molaridade – se um dos componentes de uma solução possuir uma fração molar próxima da unidade, as frações molares dos demais componentes serão muito pequenas. Nesse caso, diz-se que a solução é *diluída*; o primeiro componente chama-se solvente e os demais, solutos. Esse é o caso de muitas soluções aquosas de eletrólitos que, embora saturadas, podem ser consideradas diluídas. Lembrando que 1000 gramas de água (cerca de um litro) contêm 55,5 móis de água, a fração molar de um soluto será expressa por um número muito pequeno, no caso de a solução conter, por exemplo, um mol de soluto dissolvido em um litro de água (1/56,5 = 0,017). Nesses casos, outras variáveis intensivas de concentração mais adequadas podem ser empregadas. Para defini-las, convém distinguir de um lado o solvente com as notações M_0, $\bar{M}_0$, n_0, V_0 e, de outro lado, os solutos com M_s, $\bar{M}_s$, n_s, V_s.

A *molalidade* de um soluto é o número de móis do soluto dissolvido em um quilograma de solvente, isto é,

$$m_s = \frac{n_s}{M_0} \tag{1.18}$$

onde M_0 é expresso em quilogramas.

A *molaridade* de um soluto é o número de móis do soluto dissolvido em um litro de solução, ou seja,

$$c_s = \frac{n_s}{V} \tag{1.19}$$

onde V é o volume da solução expresso em litros.

Note-se que fração mássica, fração molar e molalidade apresentam, sobre as demais variáveis de concentração, a vantagem de não sofrerem a influência de variações de temperatura por serem razões entre massas.

Exemplo 1.1

Dez gramas de brometo de cálcio ($CaBr_2$) foram dissolvidos em 21,61 gramas de água a 20°C. A densidade da solução resultante é 1,325 g.mL^{-1}. Exprimir a concentração de soluto sob as formas definidas na seção 1.10.

1) Fração mássica

$$\frac{M_s}{M_s + M_0} = \frac{10}{10 + 21{,}6} = 0{,}3163\ \text{g de soluto por grama de solução}$$

2) Fração mássico-volúmica

O volume de um grama de solução será 1/1,325 = 0,7547 mL.g^{-1}. Logo,

$$\frac{M}{V} = \frac{0{,}3163}{0{,}7547} = 0{,}4191\ \text{g.mL}^{-1}\ \text{de solução}$$

3) Fração molar

$$\overline{M} = 199{,}9\ \text{g.mol}^{-1} \qquad \overline{M}_0 = 18{,}015\ \text{g.mol}^{-1}$$

$$n_s = \frac{10}{199{,}9} = 0{,}05\ \text{móis} \qquad n_0 = \frac{21{,}61}{18{,}015} = 1{,}199\ \text{móis}$$

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_0} = \frac{0{,}05}{0{,}05 + 1{,}199} = 0{,}04$$

4) Molalidade

$$m = \frac{n_s}{M_0} = \frac{0{,}05}{21{,}61 \times 10^{-3}} = 2{,}313\ \text{móis de soluto por kg de solvente}$$

5) Molaridade

A fração mássico-volúmica é de 419,1 g de soluto por litro de solução. Portanto,

$$c_s = \frac{n_s}{V} = \frac{419{,}1/199{,}9}{1} = \frac{2{,}096}{1} = 2{,}096 \text{ móis de soluto por litro de solução}$$

1.11 – TEMPERATURA. LEI ZERO DA TERMODINÂMICA

A temperatura é uma propriedade intensiva de importância fundamental em Termodinâmica. O primeiro conceito de temperatura, como acontece com outras grandezas físicas, vem dos sentidos. Distingue-se sensorialmente entre um corpo "quente" e um corpo "frio" e diz-se que o primeiro possui temperatura mais alta que o segundo. Revelam também os sentidos que, no caso de um corpo quente ser posto em contato com um corpo frio, o primeiro torna-se menos quente e o segundo menos frio até que não seja mais possível distinguir entre as suas temperaturas. Todavia, os sentidos não permitem comparar temperaturas de corpos afastados no espaço ou no tempo, e muito menos atribuir a cada nível de temperatura um número determinado.

Obtêm-se as definições *operacionais* de equilíbrio térmico e de temperatura mediante as experiências a seguir descritas.

Diz-se que um sistema se encontra em determinado *estado de equilíbrio* quando suas propriedades termodinâmicas não variam com o tempo. No caso de sistemas simples, como certa massa de um líquido puro ou de um gás puro, o estado de equilíbrio pode ser descrito com o auxílio de apenas duas propriedades ou coordenadas termodinâmicas independentes, tais como o volume e a pressão, porque as demais variáveis de estado ficam também determinadas.

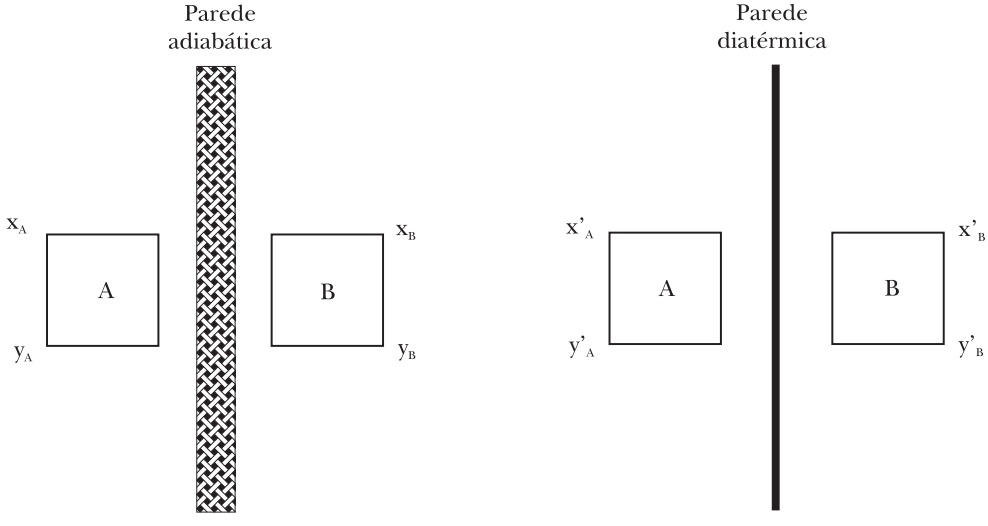


Figura 1.5 – Propriedades das paredes adiabáticas e diatérmicas

Suponha-se, então, dois sistemas simples, *A* e *B*, cujos estados podem ser descritos pelas variáveis *x* e *y* e que se encontram afastados um do outro. Uma parede é intercalada entre ambos e, ao aproximarem-se um do outro, duas coisas podem acontecer. No primeiro caso, as variáveis (x_A, y_A) do sistema *A* e as variáveis (x_B, y_B) do sistema *B* não se alteram, dizendo-se que a parede é *adiabática*. No segundo caso, ao contrário, verificam-se alterações nas variáveis até que, passado algum tempo, estabilizam-se em novos valores (x'_A, y'_A) no sistema *A* e (x'_B, y'_B) no sistema *B*. Diz-se, então, que a parede intercalada é *diatérmica* e que se estabeleceu entre os dois corpos um "equilíbrio térmico" (Figura 1.5).

Equilíbrio térmico é, portanto, um estado que não varia com o tempo, atingido por dois ou mais sistemas após interação através de paredes diatérmicas.

A segunda experiência mostra que uma grandeza relacionada com as variáveis (x, y) deve ter-se "equilibrado" entre os dois sistemas: a esta grandeza chama-se *temperatura*. Existe, pois, uma função $\theta(x, y)$ onde θ é a temperatura, de sorte que, atingido o equilíbrio térmico, deve-se ter

$$\theta(x'_A, y'_A) = \theta(x'_B, y'_B)$$

$$\theta_A = \theta_B$$

A temperatura pode, pois, ser *operacionalmente* definida como uma propriedade intensiva, que assume valores idênticos em sistemas que estão em equilíbrio térmico.

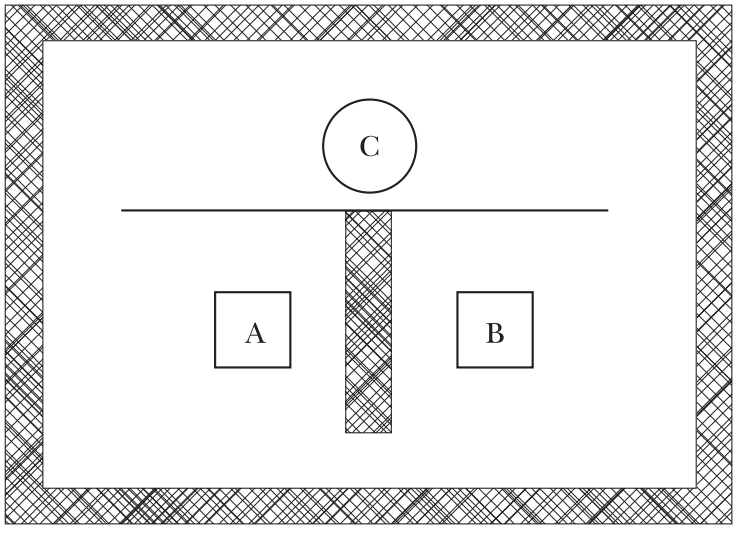


Figura 1.6 – Lei Zero da Termodinâmica

Uma terceira experiência pode agora ser realizada (Figura 1.6). Os sistemas *A* e *B*, separados por uma parede *adiabática*, são postos em interação com um terceiro sistema, *C*, mediante uma parede *diatérmica*. O conjunto é encerrado em um invólucro adiabático. As variáveis cujos valores anteriores à experiência eram, respectivamente, (x_A, y_A), (x_B, y_B), (x_C, y_C) passam a (x'_A, y'_A), (x'_B, y'_B), (x'_C, y'_C) uma vez estabelecido o equilíbrio térmico entre *A* e *C* e entre *B* e *C*. Retirando a parede

adiabática entre *A* e *B* não se verifica qualquer mudança das variáveis, o que significa que *A* e *B* estão em equilíbrio térmico entre si.

Conclui-se, então, que *dois sistemas que se põem em equilíbrio térmico com um terceiro estarão também em equilíbrio térmico entre si.* Esse é o enunciado da Lei Zero da Termodinâmica, assim chamada (Fowler) por ser mais fundamental que a Primeira Lei. Percebe-se que esta lei é a base da termometria. Realmente, um termômetro nada mais é que um "corpo de prova" devidamente calibrado em relação a uma propriedade *x* (permanecendo *y* constante) que, tal como o corpo *C* da experiência anterior, é posto sucessivamente em equilíbrio térmico com aqueles cujas temperaturas se pretende comparar, embora afastados no espaço e no tempo.

1.12 – TERMOMETRIA. ESCALA DE GÁS IDEAL

A construção de um termômetro baseia-se em um certo número de opções e convenções, tornando-se necessário:

a) escolher a substância e a propriedade termométrica a serem medidas;

b) arbitrar a forma da função $\theta(X)$ de modo a estabelecer uma escala em que, para cada valor da propriedade *X*, corresponda sempre um único valor de temperatura θ.

A propriedade termométrica escolhida pode ser o comprimento de uma coluna líquida num capilar de vidro; o volume de um gás mantido sob pressão constante ou a sua pressão quando o volume é mantido constante; a resistência elétrica de um fio de platina; a força eletromotriz de um par termelétrico.

Qualquer função $\theta(X)$ pode ser adotada com o objetivo de definir uma escala de temperatura desde que seja contínua, monótona e unívoca. O mais simples é postular uma relação linear, porque, nesse caso, iguais variações da propriedade *X* correspondem a iguais variações da temperatura. A equação linear

$$t = a + bX \tag{1.20}$$

fica definida quando são dados os valores dos coeficientes *a* e *b*. Para isso, se torna necessário arbitrar os valores numéricos de duas temperaturas fixas, fáceis de reproduzir, tais como o ponto do gelo e o ponto do vapor.

O ponto do gelo é a temperatura constante em que a água pura, no estado sólido, está em equilíbrio com a água líquida, saturada de ar, sob a pressão de uma atmosfera:

$$H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (líq. sat. de ar, sob 1 atm)}$$

O ponto do vapor é a temperatura constante em que a água pura, no estado líquido, está em equilíbrio com o próprio vapor, exercendo este a pressão de uma atmosfera:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O \text{(vapor, 1 atm)}$$

Representando por X_i o valor da propriedade termométrica no ponto *inferior* (ponto do gelo) e por X_s o seu valor no ponto *superior* (ponto do vapor), $X_s - X_i$ é a variação da propriedade que acompanha a variação da temperatura entre os dois pontos fixos. Naturalmente, diversas escalas

podem ser construídas conforme os valores numéricos atribuídos às temperaturas dos pontos fixos definidos.

Na escala Celsius, por exemplo, arbitrou-se o valor zero para o ponto do gelo e o valor cem para o ponto do vapor, de modo que o grau Celsius é definido como sendo 1/100 do intervalo de temperatura compreendido entre aqueles pontos. Nessas condições tem-se sucessivamente da equação (1.20):

$$0 = a + bX_i \;\; ; \;\; 100 = a + bX_s$$

$$a = -\frac{100X_i}{X_s - X_i} \; ; \qquad b = \frac{100}{X_s - X_i}$$

$$t = 100\frac{X - X_i}{X_s - X_i} \tag{1.21}$$

Por outro lado, na escala Fahrenheit atribui-se o número 32 ao ponto do gelo e o número 212 ao ponto do vapor. Este intervalo corresponde, pois, a 212 – 32 = 180 unidades de temperatura e, uma vez calculadas as constantes *a* e *b*, a equação (1.20) dá

$$t_F = 180 \times \frac{X - X_i}{X_s - X_i} + 32 \tag{1.22}$$

Diferentes termômetros, utilizando a mesma propriedade termométrica e graduados na mesma escala, não dão rigorosamente a mesma indicação de temperatura de um corpo com o qual se põem em equilíbrio térmico, embora sejam concordantes nos pontos fixos. Assim, termômetros de mercúrio, álcool e benzeno definem escalas que só coincidem nos pontos zero e cem, pois os coeficientes de dilatação destes líquidos variam com a temperatura e o fazem segundo leis distintas.

Verificou-se, todavia, que diferentes termômetros de gás (He, H_2, N_2 etc.), quando em equilíbrio térmico com um corpo, dão indicações de temperatura quase idênticas e que as pequenas divergências observadas se desvanecem quando se empregam gases muito rarefeitos (gases ideais) em sua construção.

Convém, por isso, definir uma escala de temperatura de gás ideal mais universal do que qualquer outra, porque não depende das propriedades peculiares de um determinado gás. Será mostrado, oportunamente, que esta escala de gás ideal coincide com a escala absoluta ou termodinâmica estabelecida, em 1848, por Lord Kelvin (Thomson) com base na Segunda Lei da Termodinâmica. Por isso, a temperatura de gás ideal é comumente denominada temperatura absoluta e medida em unidades kelvin (K).

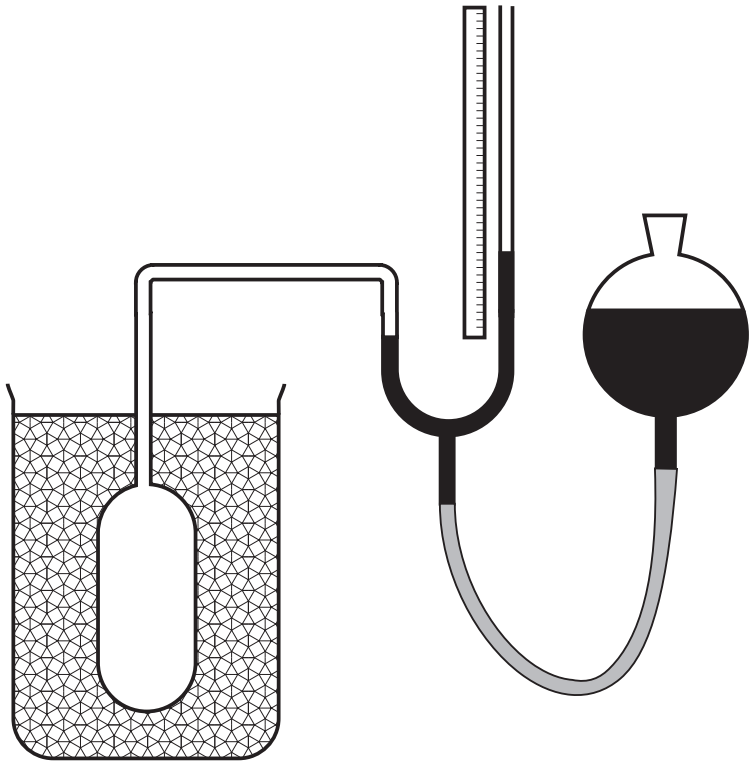


Figura 1.7 – Termômetro de gás a volume constante

Considere-se um termômetro de gás a *volume constante* (Figura 1.7). Sejam T e T_s as temperaturas do ponto de gelo e do ponto de vapor; P_i e P_s as pressões exercidas pelo gás nessas temperaturas. Efetue-se uma série de medidas destas duas pressões, reduzindo, em cada experiência, a massa de gás contida no bulbo termométrico de volume constante. Assim se pode começar com uma pressão $P_i = 500$ mmHg no ponto de gelo e mede-se o valor P_s no ponto de vapor. Numa segunda experiência, remove-se uma certa massa de gás de modo que P_i seja reduzida, digamos, a 400 mmHg, e mede-se novamente P_s. Este processo é repetido para valores cada vez mais baixos de P_i de modo que o gás se aproxima cada vez mais do estado ideal. Dos dados acumulados, calcula-se a razão $(P_s/P_i)_V$ para cada valor de P_i. Essas razões não são as mesmas, mas se elas forem lançadas num diagrama como função de P_i os pontos se dispõem sobre uma curva suave que se torna linear e pode ser extrapolada para $P_i = 0$. A Figura 1.8 dá os resultados obtidos com dois gases *A* e *B*. Verifica-se que, à medida que P_i tende para zero, a razão $(P_s/P_i)_V$ tende para um valor comum (1,3661) independentemente da natureza do gás.

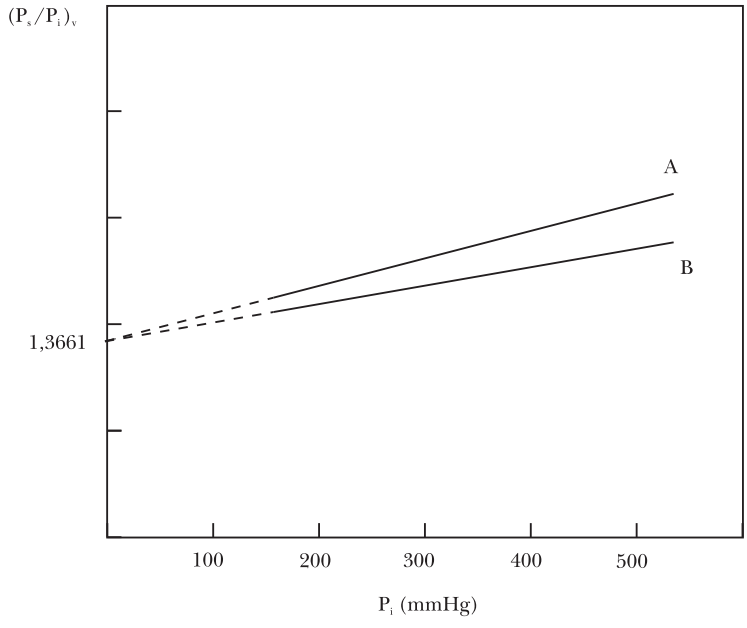


Figura 1.8 – O valor de $(P_s/P_i)_V$ extrapolado para $P_i = 0$ é o mesmo para todos os gases

Então, pode-se definir a razão entre as temperaturas T_s/T_i como o valor limite para o qual tende a relação entre as pressões $(P_s/P_i)_V$ quando P_i se aproxima de zero:

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{P_i \to 0} \left(\frac{P_s}{P_i} \right)_V = 1{,}3661 \tag{1.23}$$

Postula-se, além disso, que o intervalo $T_s - T_i$ é dividido em cem partes, tal como a escala Celsius, isto é,

$$T_s - T_i = 100 \text{ K}$$

Combinando as duas equações, obtém-se

$$T_s = 273{,}15 \text{ K}; \qquad T_i = 373{,}15 \text{ K}$$

Qualquer outra temperatura T diferente das temperaturas dos pontos fixos é determinada realizando-se uma seqüência de medidas de pressão P, nesta temperatura, para diferentes valores de P_i, calculando as razões $(P_s/P_i)_V$ e extrapolando para $P_i = 0$, como na Figura 1.8. Então,

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{P_i \to 0} \left(\frac{P}{P_i} \right)_V \tag{1.24}$$

mas, como $T_i = 273{,}15$ K, tem-se

$$T = 273{,}15 \lim_{P_i \to 0} \left(\frac{P_s}{P_i} \right)_V \tag{1.25}$$

Note que a escala de gás ideal, apesar do seu nome, não depende da existência hipotética de um gás ideal. Na realidade, as medidas são feitas com gases reais, usando-se o processo de extrapolação descrito. É evidente que, se existisse um gás ideal, a extrapolação seria desnecessária e as temperaturas seriam dadas diretamente por P, qualquer que fosse o valor fixado para P_i. Nessa hipótese, a equação (1.24) poderia ser escrita simplesmente:

$$\frac{T}{T_i} = \left(\frac{P}{P_i} \right)_V \quad \text{(gás ideal)} \tag{1.26}$$

ou, de maneira geral,

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_V \quad \text{(gás ideal)} \tag{1.27}$$

A escala de um gás ideal é definida por uma relação de simples proporcionalidade entre temperatura e pressão (1.27). Por isso, um único ponto fixo ($T_i = 273{,}15$ K) é suficiente para construí-la, já que o valor de P_i é arbitrário.

Sucede, todavia, que o ponto de gelo não é rigorosamente reprodutível, pois ao fundir-se o sólido fica envolto em água pura, o que impede o equilíbrio entre o gelo e a água saturada de ar. Por isso, a X Conferência Internacional de Pesos e Medidas (1954) decidiu estabelecer como ponto fixo da escala absoluta o ponto triplo da água, mais rigoroso e reprodutível que o ponto do gelo. O ponto triplo consiste num equilíbrio trifásico e, como tal, invariante, só possível numa única temperatura e numa única pressão, que é a pressão do vapor de água em equilíbrio:

$$H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O\text{(vapor, 4,58 mmHg)}$$

Esta temperatura foi arbitrada em 273,16 K por encontrar-se a 0,01°C acima da temperatura do ponto de gelo. Então, representando por P_r a pressão do gás termométrico na temperatura do ponto triplo, tem-se, à semelhança da equação (1.25),

$$T = 273{,}16 \lim_{P_r \to 0} \left(\frac{P}{P_r} \right)_V \tag{1.28}$$

Portanto, o kelvin – unidade de temperatura termodinâmica – é a fração 1/273,16 da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água.

1.13 – COMPARAÇÃO ENTRE ESCALAS DE TEMPERATURA

Como se viu, o kelvin tem o mesmo tamanho do grau Celsius. Além disso, a temperatura termodinâmica do ponto do gelo é de 273,15 K, existindo, portanto, entre as duas escalas, a relação:

$$T = 273{,}15 + t \tag{1.29}$$

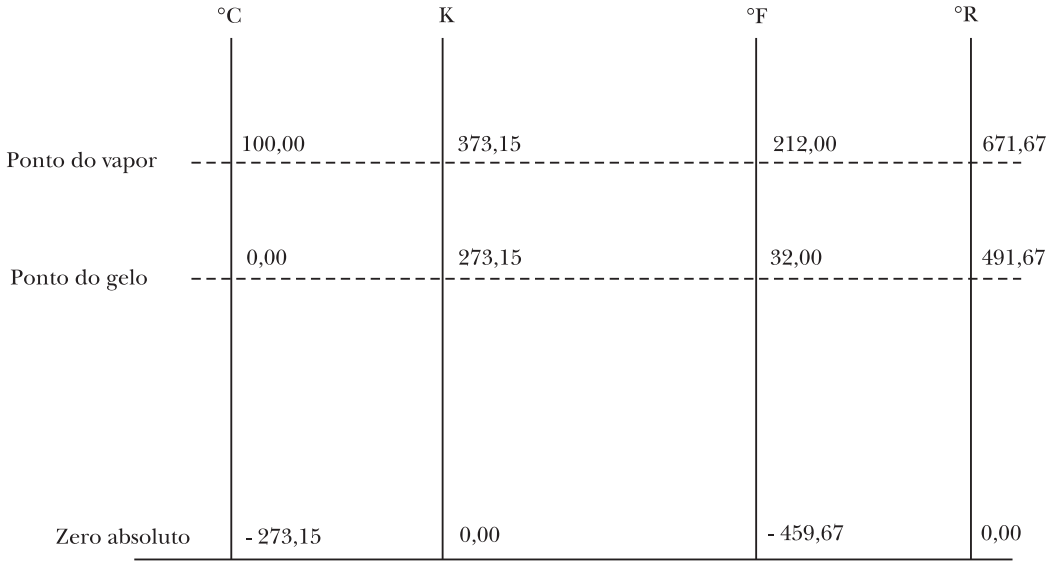


Figura 1.9 – Escalas de temperatura

Para estabelecer uma relação entre as escalas de Fahrenheit e de Celsius deve-se ter presente que o grau Celsius equivale a 1,80 grau Fahrenheit e que o ponto do gelo recebeu o valor 32 °F nesta última escala. Portanto,

$$t_F = 32 + 1{,}80t$$

A escala Rankine é uma escala absoluta como a de Kelvin, mas o grau Rankine tem a extensão do grau Fahrenheit. Por isso, na escala Rankine o ponto do gelo recebeu o valor 491,67 °R, já que 273,15 x 1,80 = 491,67. A relação entre as escalas Rankine e Fahrenheit será então:

$$T_R = 491{,}67 + (t_F - 32)$$

Por último tem-se a relação entre as escalas Rankine e Kelvin:

$$\frac{T_R}{T} = \frac{491{,}67}{273{,}15} = 1{,}8$$

A relação entre as diferentes escalas de temperatura é mostrada, esquematicamente, na Figura 1.9.

1.14 – EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. VARIÁVEIS DE ESTADO

Em Termodinâmica Química, só se consideram sistemas livres de campos de força e sujeitos apenas à pressão externa uniforme e normal à sua superfície. Admite-se, também, que a superfície não seja demasiadamente grande em relação ao volume e que não influa de maneira sensível sobre as propriedades do sistema.

Considere-se um sistema homogêneo, formado de diversos componentes e encerrado num invólucro que permita a livre troca de calor e trabalho com o meio externo (Figura 1.3). Decorrido algum tempo, verifica-se que o sistema adquire um estado de *quiescência*, ou seja, um estado em que todas as suas propriedades se mantêm inalteradas com o tempo. Diz-se, então, que o sistema se encontra em *equilíbrio* termodinâmico ou em determinado *estado* termodinâmico.

Portanto, *um sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico, ou em determinado estado termodinâmico, quando todas as suas propriedades ou variáveis termodinâmicas mantêm-se inalteradas com o tempo.*

Inversamente, pode-se afirmar que *o valor de uma propriedade termodinâmica só depende do estado atual em que se encontra o sistema e não de sua "história anterior"*. Em outras palavras, todas as vezes que um sistema retorna ao estado de equilíbrio, todas as suas propriedades retomam os valores que caracterizam este estado, independentemente dos estados percorridos anteriormente pelo sistema.

Grandezas que não guardam relação com o estado do sistema não podem ser consideradas propriedades termodinâmicas.

O estado de equilíbrio termodinâmico pode ser considerado como resultado da simultaneidade de três espécies de equilíbrio.

1) *Equilíbrio térmico.* A temperatura é a mesma em todos os pontos do sistema, o que permite falar de uma temperatura *do sistema*. Além disso, esta temperatura T é igual à temperatura $\dot{T}$ do meio externo. Com o equilíbrio térmico desaparecem, portanto, todos os gradientes de temperatura entre os diversos pontos do sistema, assim como entre o sistema e o meio externo.

2) *Equilíbrio mecânico.* A pressão é a mesma em todos os pontos do sistema, o que permite falar em uma pressão *do sistema*. Além disso, esta pressão P do sistema é igual à pressão $\dot{P}$ do meio externo. Com o equilíbrio mecânico desaparecem, portanto, todos os gradientes de pressão entre os diversos pontos do sistema, assim como entre o sistema e o meio externo.

3) *Equilíbrio químico.* A concentração de cada componente é a mesma em todos os pontos de um sistema homogêneo, o que permite falar em uma composição *do sistema*. Se os componentes forem reativos entre si, esta composição deve ser o resultado de um equilíbrio químico que se atinge ao termo de uma reação e no momento em que a afinidade química se torna nula.

Quando o sistema é heterogêneo, a composição de cada fase pode ser diversa ao atingir-se o equilíbrio químico; mas, como será mostrado oportunamente, a distribuição dos componentes entre as diversas fases obedece à condição de igualdade de potencial químico de cada componente em todas as fases de que participa. Em outras palavras, num sistema em equilíbrio químico desaparecem os gradientes de potencial químico.

Às vezes, a constância da composição química não implica equilíbrio químico e diz-se que o sistema se encontra em equilíbrio instável. Assim, hidrogênio e oxigênio possuem enorme tendência a reagir para formar água; no entanto, podem permanecer misturados na temperatura ambiente, sem reação aparente. Basta introduzir um catalisador ou fazer saltar uma faísca elétrica na mistura para que a reação se propague com velocidade explosiva, atingindo-se, então, o real

equilíbrio químico que, na temperatura ambiente, se encontra muito deslocado no sentido da formação de água.

Se o invólucro em que se encontra o sistema for rígido e adiabático, de modo a não permitir troca de calor e trabalho com o exterior, diz-se que esse sistema é *isolado* e seu estado de equilíbrio não está sujeito às condições de temperatura e pressão do meio externo.

Pergunta-se, agora, como *descrever* o estado de equilíbrio de um sistema. Aparentemente, dever-se-ia caracterizá-lo dando o valor de todas as propriedades termodinâmicas do sistema neste estado. Todavia, essas propriedades não são todas independentes entre si e, por esta razão, basta dar o valor de um reduzido elenco de propriedades termodinâmicas independentes para que as demais fiquem determinadas (embora desconhecidas) e determinado fique o estado do sistema.

Às propriedades independentes, escolhidas para caracterizar o estado de um sistema, dá-se o nome de *variáveis de estado* ou coordenadas termodinâmicas. Às demais, cujos valores ficam determinados pelas variáveis de estado, chamam-se *funções de estado* ou funções termodinâmicas.

A escolha das variáveis de estado obedece, apenas, a critérios de conveniência, mas elas devem ser independentes entre si. Por isso, uma propriedade variável de estado, numa determinada situação, pode aparecer como função de estado noutra situação.

É evidente que a alteração de uma ou mais variáveis de estado vai alterar também os valores das funções de estado. Essa é a razão por que a Termodinâmica é, fundamentalmente, *a ciência das relações entre as propriedades termodinâmicas dos sistemas.*

A relação entre uma função de estado, z, e as variáveis de estado, tais como x, y, pode ser representada por qualquer das seguintes notações:

$$z = f(x, y)\ ; \qquad z = z(x, y)\ ; \qquad z(x, y)$$

Tomem-se, para exemplificar, 100 g de água, na temperatura de 25°C e sob a pressão de 1 atm. Estas três variáveis, uma extensiva e duas intensivas, são suficientes para caracterizar o sistema considerado e todas as demais propriedades da água ficam determinadas. As intensivas (densidade, tensão superficial, índice de refração, calor específico etc.) ficam determinadas unicamente pela temperatura e pressão; mas as extensivas (volume, energia interna, entropia etc.) dependem também da massa.

Representando por z_i e por z_e, respectivamente, uma propriedade intensiva e uma extensiva, tem-se para o caso da água:

$$z_i\,(T, P)\ ; \qquad z_e(T, P, M)$$

Se a massa for *dada e permanecer constante*, qualquer propriedade variará com a temperatura e com a pressão:

$$z\,(T, P)$$

Generalizando, considere-se agora um sistema homogêneo, constituído de c componentes. Para caracterizar o estado de equilíbrio de tal sistema é necessário especificar, também, a composição, isto é, as variáveis de concentração. Exprimindo as variáveis de concentração sob a forma de fração molar, qualquer propriedade intensiva é uma função

$$z_i\,(T, P, x_1, x_2, \ldots, x_{c-1}) \qquad (1.30)$$

pois a composição fica determinada por $(c-1)$ termos de fração molar. Entretanto, uma propriedade extensiva só fica determinada quando se dá também a massa, além da composição, o que equivale a especificar o número de móis dos componentes, de sorte que

$$z_e\,(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c) \tag{1.31}$$

Dá-se o nome de *sistema simples a qualquer sistema homogêneo de massa e composição constantes*, como é o caso de uma certa massa de uma substância pura, num determinado estado de agregação (sólido, líquido, gás).

Assim, o volume de uma substância pura e homogênea é uma função

$$V\,(T, P, n) \quad \text{ou} \quad f\,(V, T, P, n) = 0 \tag{1.32}$$

Mas dada uma *certa* massa do sistema (por exemplo, um grama ou um mol), o volume passa a depender apenas da temperatura e da pressão, isto é,

$$V\,(T, P) \quad \text{ou} \quad f\,(V, T, P) = 0 \tag{1.33}$$

A relação (1.33) entre as três variáveis de estado chama-se *equação de estado de um sistema simples*. A forma desta função é, em geral, bastante complexa e *específica* de cada substância num determinado estado de agregação, excetuando-se os gases ideais, que possuem todos a mesma equação de estado.

A equação (1.33) mostra que das três variáveis de estado de um sistema simples apenas duas são independentes de cada vez. Por isso, o valor de uma propriedade z de um sistema simples fica determinado por duas variáveis apenas, isto é,

$$z\,(T, V)\,; \qquad z\,(T, P)\,; \qquad z\,(P, V)$$

1.15 – TRANSFORMAÇÃO DE UM SISTEMA. PROCESSOS IRREVERSÍVEIS E PROCESSOS REVERSÍVEIS

Transformação de um sistema é qualquer mudança de seu estado termodinâmico, isto é, a sua conversão do estado de equilíbrio *inicial* (1) ao estado de equilíbrio *final* (2). Quando o estado final é idêntico ao estado inicial, diz-se que o sistema sofreu uma transformação *cíclica*.

Por transformação, entendem-se não apenas as mudanças de estado termodinâmico que afetam as variáveis externas (volume, pressão, temperatura) mas também as que alteram as variáveis mássicas (variáveis internas). Por isso, certos autores fazem distinção entre as transformações físicas e transformações físico-químicas. As primeiras caracterizam-se pela constância da massa dos componentes da fase, ou fases, que constituem o sistema. Nas outras, ao contrário, ocorrem variações mássicas dos componentes da fase, ou fases, seja por efeito de transferência de componentes entre fases, seja por efeito de uma reação química.

Transformações $\begin{cases} \text{físicas} \\ \text{físico-químicas} \begin{cases} \text{transferência de componentes entre fases} \\ \text{reação química} \end{cases} \end{cases}$

Assim, a vaporização de um líquido ou a dissolução de um sólido importam em transferência entre fases e são, por isso, considerados fenômenos físico-químicos.

O estado de equilíbrio de um sistema pode ser geometricamente representado por um ponto de um espaço *n*-dimensional, se *n* for o número de variáveis independentes ou coordenadas independentes necessárias para caracterizar os estados do sistema. No caso de um sistema cujos estados podem ser descritos por duas variáveis apenas (x, y), cada estado pode ser representado por um ponto no plano limitado por duas coordenadas retangulares (Figura 1.10) e uma transformação consiste na mudança de estado:

$$\text{estado inicial } (x_1, y_1) \rightarrow \text{estado final } (x_2, y_2)$$

A análise de uma transformação pode limitar-se à comparação das propriedades do sistema nestes estados extremos da transformação (estado inicial e estado final), mas pode incluir, também, o *processo*, isto é, a maneira pela qual o sistema evolui entre os dois estados.

Todo o processo natural ou espontâneo é conseqüência de um desequilíbrio interno do sistema ou de um desequilíbrio entre o sistema e o meio externo. Diferenças finitas de temperatura (ΔT), de pressão (ΔP) ou de potencial químico ($\Delta\mu$) são fatores de ação que dão às transformações uma direção determinada. Por isso, os processos em desequilíbrio são chamados *irreversíveis*. Num processo irreversível, o sistema não percorre estados termodinâmicos, porque um estado termodinâmico é, por definição, um estado de equilíbrio.

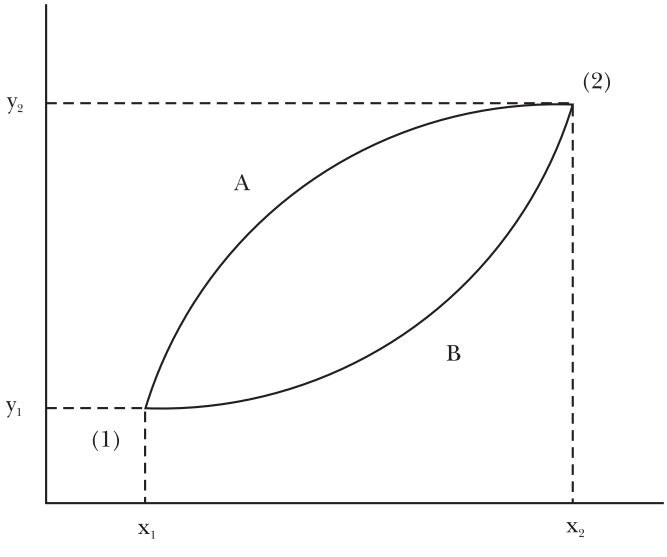


Figura 1.10 – Transformações reversíveis

Todavia, é possível conceber ou idealizar um processo em equilíbrio ou *reversível*. Imagina-se tal processo constituído de uma sucessão de estados de equilíbrio que se rompem e se refazem continuamente. Um processo reversível, ao contrário de um irreversível, pode ser representado por meio de um diagrama de estado, pois somente estados de equilíbrio podem ser descritos pelas variáveis de estado. Assim, na Figura 1.10 são representados dois processos reversíveis, *A* e *B*, entre os mesmos estados extremos (1) e (2). Percebe-se que as curvas *A* e *B* são o lugar dos pontos representativos dos estados de equilíbrio percorridos pelo sistema entre os estados inicial e final de equilíbrio.

Um processo reversível é quase estático, extremamente lento e não possui espontaneidade alguma. As variáveis intensivas do sistema se alteram tão lentamente durante o processo que os seus valores ficam perfeitamente definidos em cada instante, caracterizando estados sucessivos de equilíbrio.

Um processo reversível é o limite para o qual tende um processo irreversível, quando os fatores de ação ΔT, ΔP e ΔX tornam-se infinitesimais, de modo que em cada etapa infinitesimal do processo tem-se:

$$\dot{P} = P \pm dP \qquad \dot{T} = T \pm dT \qquad \dot{X} = X \pm dX$$

representando *X* qualquer propriedade intensiva.

O sinal positivo ou negativo dos acréscimos *dP, dT, dX* determina o sentido da transformação. Assim, por exemplo, um gás expandirá reversivelmente se, em cada etapa infinitesimal do processo, $\dot{P} = P - dP$ e será comprimido reversivelmente se $\dot{P} = P + dP$. Analogamente, será aquecido reversivelmente se, em cada etapa elementar, $\dot{T} = T + dT$ e será esfriado reversivelmente se $\dot{T} = T - dT$.

Um processo em equilíbrio pode ser invertido mediante uma simples inversão do sinal dos acréscimos infinitesimais *dP, dT, dX* etc. Além disso, como será mostrado oportunamente, um processo reversível pode ser invertido, percorrendo o sistema a mesma seqüência de estados de equilíbrio, de sorte que não só o sistema retorna ao estado anterior, mas o próprio *meio externo* retorna ao estado original: tudo fica como antes e a transformação não deixa vestígio algum, nem no sistema nem nos corpos do meio externo. O mesmo não se pode afirmar com relação aos processos irreversíveis, nos quais se pode levar o sistema ao estado inicial mas não o meio externo que, neste caso, sofre uma transformação permanente, como será visto ao se considerar a Segunda Lei da Termodinâmica.

Embora se diga que as reações químicas são "reversíveis", isto não significa uma reversibilidade termodinâmica, mas simplesmente uma "invertibilidade" química, pois, como se sabe, o equilíbrio químico pode ser atingido por um avanço da reação no sentido reagentes → produtos ou no sentido produtos → reagentes, dependendo da composição inicial do sistema. Na verdade, nos reatores comuns a reação química sempre avança em desequilíbrio devido a uma diferença finita ($\Delta\mu$) de potencial químico, muito embora possa haver equilíbrio térmico $(\dot{T} = T)$ e mecânico $(\dot{P} = P)$ com o meio externo. Somente sob constrangimentos especiais, uma reação química pode ser conduzida reversivelmente: é o que acontece numa célula galvânica cuja força eletromotriz, *E*, é equilibrada por uma força contra-eletromotriz, $\dot{E}$, oferecida pelo meio externo, de sorte que, em qualquer etapa infinitesimal do processo, $\dot{E} = E \pm dE$.

1.16 – VARIAÇÃO DE UMA PROPRIEDADE

A transformação de um sistema entre o estado inicial (1) e o estado final (2) de equilíbrio é acompanhada de variação de uma ou mais propriedades termodinâmicas.

A variação, ou acréscimo de uma propriedade z do sistema, é definida como a diferença entre o valor final e o valor inicial da propriedade ou

$$\Delta z = z_2 - z_1 \tag{1.34}$$

Mas o valor de uma propriedade só depende do estado atual do sistema e não dos estados anteriores pelos quais o sistema possa ter transitado. Então, sendo x, y as variáveis independentes que caracterizam um estado, z é função destas variáveis de estado representada por $z(x,y)$, de sorte que, para dois estados distintos, chamados estados inicial e final,

$$\Delta z = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \tag{1.35}$$

Vê-se, então, que a *variação de uma propriedade de um sistema que sofre uma transformação entre dois estados só depende destes estados e não do processo que levou o sistema de um a outro estado, seja ele reversível ou irreversível.*

Diz-se também, que a variação de uma propriedade não depende do "caminho", do "percurso" ou da "marcha" da transformação entre os estados inicial e final do sistema: o que interessa na análise de uma transformação é, sobretudo, comparar os estados extremos do sistema, pois destes, e não dos estados intermediários, depende exclusivamente a variação ΔZ de uma propriedade.

Supondo dois processos reversíveis, A e B, representados na Figura 1.10 e mais um processo irreversível C (que não pode ser representado), todos capazes de levar o sistema do estado (1) ao estado (2),

$$(\Delta z)_A = (\Delta z)_B = (\Delta z)_C = z_2 - z_1 \tag{1.36}$$

A variação Δz pode ser positiva ou negativa, conforme

$$z_2 > z_1 \text{ ou } z_2 < z_1$$

É evidente que será nula a variação de uma propriedade termodinâmica ao cabo de uma transformação cíclica, seja ela reversível ou irreversível.

Realmente, como os estados extremos coincidem, $z_2 = z_1$ e

$$\Delta z_{ciclo} = 0 \tag{1.37}$$

1.17 – DIFERENCIAIS EXATAS E INEXATAS

A dependência entre propriedades termodinâmicas, ou seja, entre propriedades consideradas "funções de estado" e propriedades consideradas "variáveis de estado" é um fato observável, cujas conseqüências podem ser agora aprofundadas com os recursos da Análise Matemática.

Seja uma propriedade z, que é função contínua das variáveis de estado x, y, o que se representa por $z(x,y)$. Uma variação infinitesimal da propriedade (correspondente à passagem do sistema entre estados extremamente próximos) será dada pela equação diferencial linear

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1.38}$$

A esta expressão dá-se o nome de *diferencial exata, diferencial total* ou *completa*. Vê-se que ela é dada pela soma de duas diferenciais parciais da função: a primeira correspondente à variação da propriedade z com x (permanecendo y constante) e a segunda correspondente à variação da propriedade z com y (permanecendo x constante). As derivadas parciais, representadas segundo a notação de Jacobi, representam taxas ou coeficientes de variação da função em relação a cada uma das variáveis independentes, permanecendo constante a outra (ou todas as outras, quando houver mais de duas variáveis independentes).

Tome-se como exemplo o volume de uma certa massa de um sistema simples, que é função apenas da temperatura e da pressão. Então $V(T,P)$ e

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{1.39}$$

A relação $V(T,P)$ é representada geometricamente por uma superfície curva chamada superfície de estado (Figura 1.11). A vertical levantada de um ponto qualquer do plano horizontal de coordenadas $P - T$ encontra a superfície a uma distância que mede o volume V do sistema nas condições de pressão e temperatura correspondentes àquele ponto.

Suponha-se que a superfície cujo contorno é a, b, c, d representa um elemento infinitesimal da superfície de estado. A transformação ac pode ser decomposta em duas transformações sucessivas, a ab e bc; a primeira a pressão constante (isobárica) e a segunda a temperatura constante (isotérmica). Os volumes correspondentes aos pontos a, b, c, d são dados pelas perpendiculares baixadas destes pontos. Então,

$$V_c - V_a = (V_b - V_a)_P + (V_c - V_b)_T$$

Substituindo os incrementos pelas diferenciais e lembrando que a *diferencial de uma função de uma variável é igual ao produto da derivada da função pela diferencial da variável*, resulta a equação dada anteriormente (1.39).

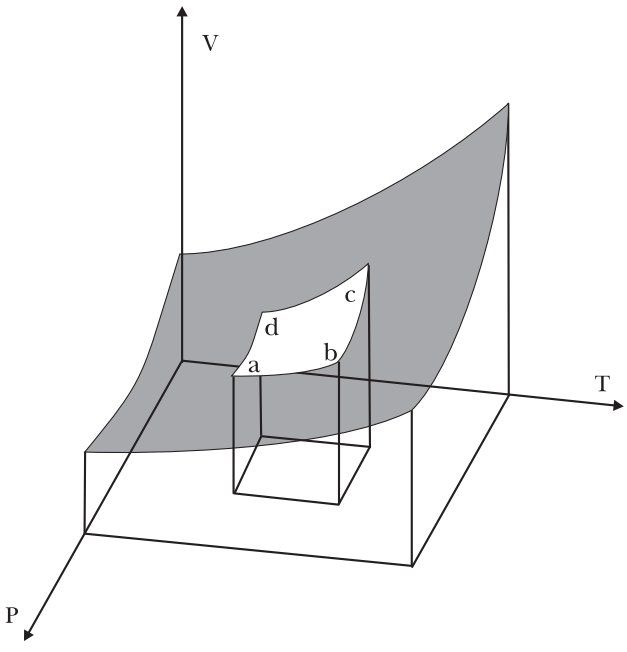


Figura 1.11 – Representação da função $V(T,P)$

Não se deve esquecer que *as derivadas de uma função em relação às respectivas variáveis são também funções destas mesmas variáveis.*

Assim, se $V(T,P)$, o coeficiente

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1.40}$$

será, por sua vez, função das variáveis T e P. A derivada (1.40) dá a inclinação de uma isóbara na temperatura T, em torno da qual foi tomado o intervalo dT, e pode variar de ponto a ponto da curva. Por outro lado, cada pressão P define uma isóbara e, assim, o coeficiente (1.40) depende também da pressão constante considerada.

Voltando agora à equação (1.38), em que tanto a propriedade z como as derivadas parciais são funções contínuas de x e y, tem-se:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = M(x,y)\ ; \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = N(x,y) \tag{1.41}$$

$$dz = M(x,y)\,dx + N(x,y)\,dy \tag{1.42}$$

Mas, sendo funções de x e y, as derivadas parciais podem ser diferenciadas em relação a estas variáveis, dando quatro derivadas de segunda ordem. Limitando-se às derivadas mistas, obtém-se da equação (1.41):

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \quad ; \qquad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_y = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{1.43}$$

Entretanto, sendo z uma função contínua de x e y, como se supõe, pode-se demonstrar que as derivadas mistas são idênticas ou que a ordem de diferenciação não influi no resultado. Portanto,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{1.44}$$

Esta relação de reciprocidade é condição necessária e suficiente de exatidão de uma equação diferencial. Toda a equação diferencial exata, isto é, toda a diferencial de uma *função* contínua de certas variáveis independentes obedece a esta relação, conhecida também como *critério de Euler*.

Considere-se agora o problema inverso: dada a diferencial exata de uma função de x e y, tal como (1.42), encontrar a função $z(x,y)$ por integração.

Pode-se representar a integral definida de uma diferencial exata por

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = \int_{x_1 y_1}^{x_2 y_2} [M(x, y)\, dx + N(x, y)]\, dy \tag{1.45}$$

e demonstra-se que

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \tag{1.46}$$

ou

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 \tag{1.47}$$

e também

$$\oint dz = 0 \tag{1.48}$$

A integral definida de uma diferencial exata é igual à diferença entre os valores da função nos dois limites, qualquer que seja o caminho (a linha) *seguido na integração.* Como conseqüência, se os limites forem idênticos (integral ao longo de um ciclo) será nulo o valor da integral.

Repetem-se, assim, por via matemática, as conclusões a que se havia chegado por via indutiva, sobre a característica fundamental das propriedades termodinâmicas: a variação de uma propriedade termodinâmica só depende dos estados inicial e final do sistema e não dos estados intermediários. Diz-se, por isso, que as propriedades termodinâmicas são funções de ponto.

Considere-se, agora, uma equação diferencial linear qualquer:

$$du = Q(x,y)\,dx + R(x,y)\,dy \tag{1.49}$$

Esta equação pode ser, ou não, uma diferencial exata: isto é, ela pode ou não ser a diferencial de uma função $u(x,y)$. Para decidir, é preciso verificar se ela obedece ao critério de Euler. Se a condição de reciprocidade não se cumprir,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_y$$

a equação (1.49) não será uma diferencial exata e não existirá, portanto, uma função $u(x,y)$. Neste caso, *du* será apenas um símbolo para o que está escrito à direita do sinal de igualdade, mas não será a diferencial de uma função $u(x,y)$.

A integral de (1.49) não pode ser avaliada, a menos que x seja dado como função explícita de y, o que equivale a especificar o caminho no plano x,y ao longo do qual a integral é avaliada. Portanto, *a integral definida de uma diferencial inexata depende do caminho de integração* e ao longo de um ciclo esta integral não se anula.

Propriedades termodinâmicas são funções de certas variáveis de estado e suas diferenciais são exatas. Quantidades termodinâmicas cujas diferenciais são inexatas *não* são propriedades termodinâmicas: é o caso das quantidades de trabalho e calor trocadas entre o sistema e o meio externo.

Freqüentemente, uma diferencial inexata pode ser convertida em exata por meio de um artifício que consiste em multiplicá-la por um fator conhecido como *fator integrante.* Assim, como será visto oportunamente, $1/T$ é o fator integrante para a diferencial inexata dq, pois $dS = dq/T$ é uma diferencial exata e a entropia S é uma propriedade termodinâmica.

Exemplo 1.2

A diferencial $du = 2y^4dx + 4xy^3dy$ é inexata. Realmente,

$$M(x,y) = 2y^4\,; \qquad N(x,y) = 4xy^3$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial y}2y^4\right)_x = 8y^2\,; \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial x}4xy^3\right)_y = 4y^3$$

Todavia, multiplicando a equação por x obtém-se

$$df = 2xy^4dx + 4x^2y^3dy$$

que é uma diferencial exata, pois

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 8xy^3 \; ; \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = 8xy^3$$

O fator x é, nesse caso, um fator integrante, porque converteu a diferencial inexata du na exata df.

Exemplo 1.3

A diferencial dV é exata mas $dw = -PdV$ é inexata. Considere-se um gás ideal, cuja equação de estado é $PV = nRT$. Tem-se, por diferenciação,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \; ; \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

Substituindo em (1.39), resulta

$$dV = \frac{nR}{P}dT - \frac{nRT}{P^2}dP$$

que é uma diferencial exata como é fácil verificar. Todavia, multiplicando por P, obtém-se

$$PdV = nRdT - \frac{nRT}{P}dP$$

que é uma diferencial inexata. Por isso,

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

enquanto

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

depende do caminho de integração.

Diferenciais de propriedades termodinâmicas são sempre exatas e delas se podem obter variadas e numerosas relações. Seja, por exemplo, a equação que será encontrada mais tarde:

$$dU = TdS - PdV \tag{1.50}$$

Vê-se que $U(S,V)$ e, portanto

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{1.51}$$

Comparando a equação (1.50) com a (1.51), resulta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{V}}\right)_S = -P$$

Por outro lado, utilizando o critério de reciprocidade de Euler (1.40), obtêm-se inúmeras relações entre derivadas parciais, chamadas *relações de Maxwell*. Assim, da equação (1.50) tira-se:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

A esta operação, baseada no critério de Euler, dá-se o nome de *diferenciação cruzada*.

1.18 – RELAÇÕES ENTRE DERIVADAS PARCIAIS

Nem sempre um coeficiente, ou derivada parcial, pode ser obtido diretamente da experiência. Muitas vezes um coeficiente desconhecido pode ser dado em função de outros acessíveis à medida experimental. Com tal objetivo, algumas relações entre derivadas parciais devem ser conhecidas.

Tendo-se $z(x,y)$, deve-se ter também $x(y,z)$ e suas diferenciais serão, respectivamente,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1.52}$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy \tag{1.53}$$

Introduzindo a equação (1.53) em (1.52) obtém-se, após as necessárias transformações,

$$\left[1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right] dy$$

Mantendo-se constante a variável *y*, então $dy = 0$ e o membro direito da equação se anula. Entretanto, $dx \neq 0$, devendo-se ter:

$$1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

ou

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{(\partial x / \partial z)_y} \tag{1.54}$$

Portanto, uma derivada parcial é igual ao inverso da mesma derivada, tomadas as variáveis em ordem oposta, desde que a variável, ou variáveis, que permanecem constantes sejam as mesmas.

Se, ao contrário, se mantiver constante a variável *x*, então $dx = 0$. Mas $dy \neq 0$ e, como conseqüência,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \tag{1.55}$$

ou

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \tag{1.56}$$

Note-se que esta relação é válida para três variáveis quaisquer (*z, x, y*), duas das quais são independentes. Ela é conhecida como relação *cíclica*, porque cada uma das três variáveis aparece uma vez no numerador, outra no denominador e a terceira como subscrito. A equação (1.55) mostra que um coeficiente inacessível à medida experimental pode ser obtido a partir de dois outros conhecidos ou de fácil determinação.

Seja, por exemplo, a função $V(T,P)$ que constitui a equação de estado de um sistema simples. Por analogia com $z(x,y)$, tem-se:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{(\partial V / \partial P)_T}{(\partial V / \partial T)_P} \tag{1.57}$$

ou

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \tag{1.58}$$

Freqüentemente a variação de uma propriedade é expressa em função de um conjunto de variáveis independentes e deseja-se exprimi-la em função de um outro conjunto.

Assim, se $z(x,y)$ e $y(x,u)$, z pode ser expressa em função de x e u, isto é, $z(x,u)$. A diferencial da primeira é dada pela equação (1.52) e a da segunda por

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u dx + \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_x du$$

Introduzindo esta equação em (1.52),

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u\right]dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_x du$$

Ao mesmo tempo, como $z(x,u)$,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u dx + \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_x du$$

Mas como dz tem um único valor para dadas variações de x e u, os coeficientes de dx e du devem ser iguais nestas duas últimas equações. Portanto,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u \tag{1.59}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_x \tag{1.60}$$

Estes dois resultados podem ser obtidos diretamente da equação (1.52) de maneira puramente formal: no primeiro caso, divide-se esta equação por dx mantendo u constante; no segundo, divide-se por du mantendo x constante.

1.19 – COEFICIENTES TÉRMICOS

Volume, pressão e temperatura são variáveis fundamentais e seu relacionamento constitui a equação de estado de um sistema simples $V(T,P)$ ou, sob forma implícita,

$$f(V,T,P) = 0$$

Denominam-se coeficientes térmicos as derivadas parciais,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Os dois primeiros coeficientes são propriedades extensivas, pois seu valor vai depender do volume considerado. Para torná-los propriedades intensivas, costuma-se dividi-los pelo volume, de modo a referi-los à unidade de volume. Tem-se então, sucessivamente, o *coeficiente de dilatação* a pressão constante, o *coeficiente de compressibilidade* a temperatura constante e o *coeficiente de tensão* a volume constante.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \mathrm{K^{-1}} \tag{1.61}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \mathrm{Pa^{-1}} \tag{1.62}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \mathrm{Pa.K^{-1}} \tag{1.63}$$

Mas estas três derivadas estão relacionadas entre si pela equação (1.58) e percebe-se que

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma \tag{1.64}$$

1.20 - TRANSFORMAÇÕES ACOMPANHADAS DE VARIAÇÕES MÁSSICAS DOS COMPONENTES. PROPRIEDADES MOLARES PARCIAIS

Considere-se uma fase *aberta*, possuindo *c* componentes quimicamente inertes. A composição dessa fase pode variar por troca de componentes com as fases vizinhas. Qualquer propriedade extensiva, *Z*, da fase ou solução é uma função

$$Z\,(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c) \tag{1.65}$$

e uma variação infinitesimal da propriedade *Z* é uma diferencial exata expressa por

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (1.66)$$

ou, também,

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \tilde{Z}_i \, dn_i \qquad (1.67)$$

O somatório à direita representa a variação da propriedade *Z*, provocada pela troca de componentes, entendendo-se que são positivos os acréscimos dn_i para os componentes que entram, e negativos para os que saem da fase. A derivada parcial

$$\tilde{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad (1.68)$$

onde *j* indica todos os componentes com exclusão do componente *i* considerado é uma propriedade *intensiva* e se chama *propriedade molar parcial* do componente, segundo a denominação dada por Lewis (1907).

Uma propriedade molar parcial, como qualquer derivada parcial, é função das mesmas variáveis que determinam o valor da função, isto é,

$$\tilde{Z}_i (T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c) \qquad (1.69)$$

de modo que o valor de $\tilde{Z}_i$ se altera cada vez que se modifica um destes parâmetros.

Examinando (1.68), vê-se que uma propriedade molar parcial é o acréscimo *dZ* da propriedade extensiva *Z*, provocada por um acréscimo dn_i do componente num sistema a temperatura, pressão e composição constantes, determinada esta última pelo valor n_i em torno do qual foi tomado o acréscimo dn_i e por n_j.

Sendo a razão entre dois acréscimos infinitesimais, uma propriedade molar parcial tem, contudo, a dimensão de propriedade por mol (volume.mol^{-1}, energia.mol^{-1} etc.). Por isso, ela pode ser interpretada como o acréscimo que sofreria a propriedade extensiva *Z* por efeito do acréscimo de um mol do componente a uma quantidade tão grande da solução que a composição desta não se alterasse sensivelmente.

As propriedades intensivas são funções homogêneas de grau *zero* em relação às variáveis extensivas de estado (T, P, n_1, n_2, ... , n_c), mas as propriedades extensivas são homogêneas de primeiro grau em relação às mesmas variáveis. Isso significa que, ao se tomar uma quantidade de solução *k* vezes maior, as propriedades intensivas não se alteram, mas as extensivas tornam-se *k* vezes maiores. Por isso, pode-se escrever:

$$Z (T, P, kn_1, kn_2, \ldots, kn_c) = kZ (T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c)$$

Mas o teorema de Euler sobre as funções homogêneas mostra que, nesse caso, a função Z é dada pela soma

$$Z = \sum_i n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

ou

$$Z = \sum_i n_i \tilde{Z}_i \tag{1.70}$$

ou

$$Z = n_1 \tilde{Z}_1 + n_2 \tilde{Z}_2 + \ldots + n_c \tilde{Z}_c \tag{1.71}$$

Examinando a equação (1.70), percebe-se que uma propriedade molar parcial de um componente de uma solução é a contribuição de um mol deste componente para o valor total da propriedade extensiva da solução, em determinadas condições de temperatura, pressão e composição, pois $\tilde{Z}_i$ muda de valor cada vez que se altera qualquer um destes parâmetros (1.69).

Que diferença existe, então, entre a propriedade molar $\overline{Z}_i$ e a propriedade molar parcial $\tilde{Z}_i$ de uma substância? A resposta é que a primeira é propriedade por mol de substância *pura*, enquanto a segunda é propriedade por mol de substância como *componente* de uma solução. A primeira só varia com a temperatura e com a pressão, enquanto esta última varia também com a composição da solução. De fato, o estado de uma substância que passa a ser componente de uma solução já não é mais o mesmo, porque suas moléculas se encontram agora sob a influência de forças oriundas de moléculas de natureza diferente, variando, além disso, esta interação *à medida que varia a concentração de cada um dos componentes*. Em outras palavras, numa substância pura as forças intermoleculares são uniformes em toda a massa do sistema, mas o mesmo não acontece numa solução, a menos que ela seja ideal.

Considerando-se o volume de uma solução como exemplo de propriedade extensiva, segundo (1.70) deve-se ter

$$V = \sum n_i \tilde{V}_i \tag{1.72}$$

onde $\tilde{V}_i$ é o volume molar parcial de um componente definido por

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \tag{1.73}$$

Seja, em particular, uma mistura de água e álcool. A distinção entre o volume molar da água pura e o volume molar parcial da água na solução pode ser posta em evidência da seguinte forma: adicionando porções sucessivas de água à própria água, os acréscimos de volume serão proporcionais aos acréscimos de massa (ou de número de móis): a razão entre os dois acréscimos é

constante, em dadas condições de temperatura e pressão, e o volume molar da água será dado por qualquer dos seguintes quocientes:

$$\overline{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta n}\right)_{T,P} = \left(\frac{V}{n}\right)_{T,P} \tag{1.74}$$

O mesmo não acontece quando porções sucessivas de água são adicionadas ao álcool, formando uma série de soluções água-álcool: nesse caso, a razão entre os dois acréscimos varia ao longo da composição e o volume molar da água *na solução* é dado pela derivada parcial (1.73).

A mistura de água e álcool é acompanhada de contração de volume: o volume da solução é inferior à soma dos volumes de porções separadas de água e álcool, temperatura e pressão mantidas constantes. O fenômeno é devido ao fato das moléculas de ambas as espécies serem polares e as forças *A-B* serem mais intensas que as forças *A-A* e *B-B*. Misturas de líquidos polares com líquidos apolares, ao contrário, podem dar origem ao fenômeno inverso (CCl_4 e CH_3OH, por exemplo). As curvas da Figura 1.12 mostram como varia com a composição a diferença $\tilde{V} - \overline{V}$, tanto para a água como para o álcool.

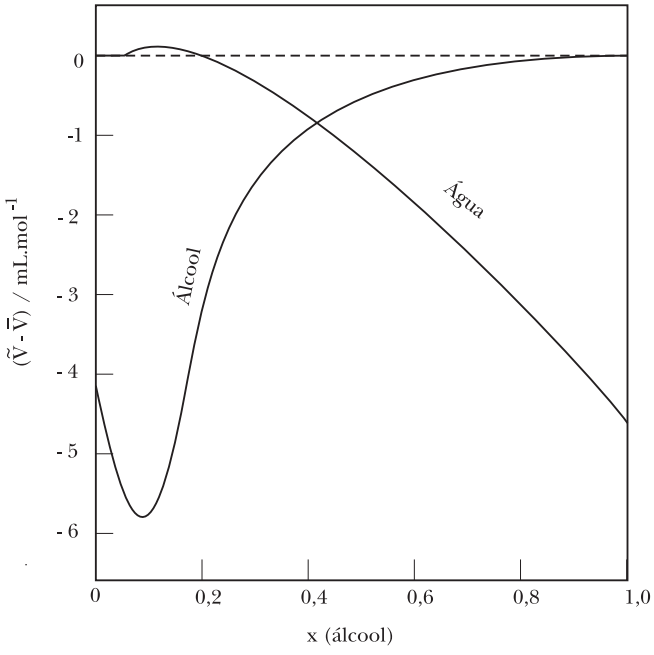


Figura 1.12 – Diferença ($\tilde{V} - \overline{V}$) para a água e o álcool em misturas destes componentes a 20°C

Quando se misturam substâncias muito semelhantes do ponto de vista físico-químico, as forças *A-B* não diferem sensivelmente das forças *A-A* e *B-B*. Em tais casos, a solução resultante se diz *ideal* e o volume molar parcial de um componente é idêntico ao seu volume molar. O volume de uma solução ideal será então dado por

$$V = \sum n_i \overline{V}_i \tag{1.75}$$

1.21 – EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

Seja novamente a função

$$Z\,(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c) \tag{1.65}$$

e sua diferencial

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \tilde{Z}_i\, dn_i \tag{1.67}$$

Viu-se, também que, sendo Z extensiva e homogênea de primeiro grau em relação ao número de móis

$$Z = \sum_i n_i \tilde{Z}_i \tag{1.70}$$

Diferenciando esta função,

$$dZ = \sum_i n_i d\tilde{Z}_i + \sum_i \tilde{Z}_i dn_i \tag{1.76}$$

Mas, sendo iguais os acréscimos das equações (1.67) e (1.76), resulta:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP = \sum_i n_i d\tilde{Z}_i \tag{1.77}$$

Essa equação, obtida independentemente por Gibbs (1875) e depois por Duhem (1886), reduz-se a

$$\sum_i n_i d\tilde{Z}_i = 0 \qquad (T, P) \tag{1.78}$$

quando temperatura e pressão permanecem constantes.

Vê-se, então, que no caso de variar a composição de uma solução, as variações das propriedades molares parciais dos componentes não serão independentes, mas estarão condicionadas pela equação (1.78).

No caso mais simples de uma mistura binária,

$$n_1 d\tilde{Z}_1 + n_2 d\tilde{Z}_2 = 0 \tag{1.79}$$

ou

$$x_1 d\tilde{Z}_1 + x_2 d\tilde{Z}_2 = 0 \tag{1.80}$$

1.22 – DETERMINAÇÃO DE UMA PROPRIEDADE MOLAR PARCIAL PELO MÉTODO DA TANGENTE: EXEMPLO DO VOLUME

Na expressão de uma propriedade molar parcial (1.68), a quantidade Z pode ser qualquer propriedade extensiva como volume, capacidade térmica, entalpia, entropia, energia de Gibbs etc. Entre os diversos métodos utilizados para a determinação de uma propriedade molar parcial de um componente de uma mistura binária, considera-se aqui apenas o método das tangentes e toma-se o volume como exemplo de propriedade extensiva.

Considere-se, em primeiro lugar, uma solução binária *ideal* cujo volume é dado por

$$V = n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2 \tag{1.81}$$

Dividindo essa igualdade pelo número total de móis $(n_1 + n_2)$, obtém-se o volume molar *médio* da solução, ou seja, o volume médio por mol de solução

$$\left\langle \overline{V} \right\rangle = x_1 \overline{V}_1 + x_2 \overline{V}_2 \tag{1.82}$$

Note-se que x_1 e x_2 não são independentes, pois $x_1 + x_2 = 1$, portanto:

$$x_1 = 1 - x_2 \; ; \qquad x_2 = 1 - x_1$$

$$dx_1 = - dx_2 \; ; \qquad dx_2 = - dx_1$$

O volume molar médio da solução pode ser expresso, exclusivamente, em função de x_2 (ou de x_1)

$$\left\langle \overline{V} \right\rangle = \overline{V}_1 + (\overline{V}_2 - \overline{V}_1) x_2 \tag{1.83}$$

Como $\overline{V}_1$ e $\overline{V}_2$ são constantes, em dadas condições de temperatura e pressão, o volume molar médio da solução ideal varia linearmente com x_2 (ou com x_1) entre os extremos $\overline{V}_1$ e $\overline{V}_2$, como ilustra a Figura 1.13. Neste diagrama, as retas pontilhadas dão as variações, também lineares, das parcelas $x_1 \overline{V}_1$ e $x_2 \overline{V}_2$, cuja soma (1.82) fornece $\left\langle \overline{V} \right\rangle$ em qualquer ponto O representativo da composição. Observando a Figura 1.13, vê-se que, na composição representada por O

$$x_2 = AO \; ; \qquad x_1 = 1 - x_2 = BO$$

$$\left\langle \overline{V} \right\rangle = OP \; ; \qquad x_1 \overline{V}_1 = OS = RP \; ; \qquad x_2 \overline{V}_2 = OR$$

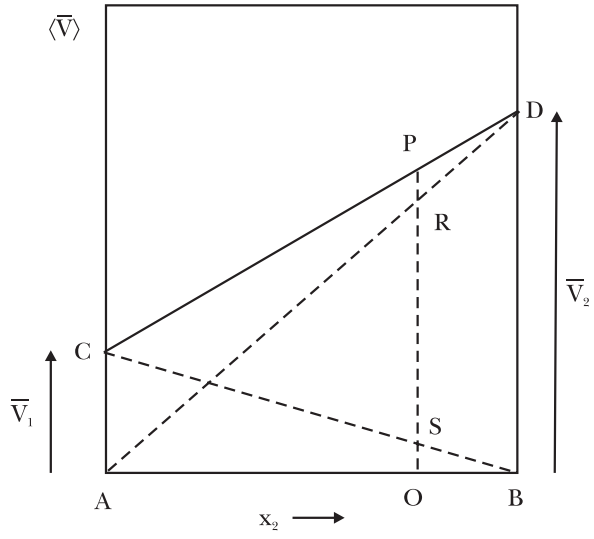


Figura 1.13 – Solução ideal

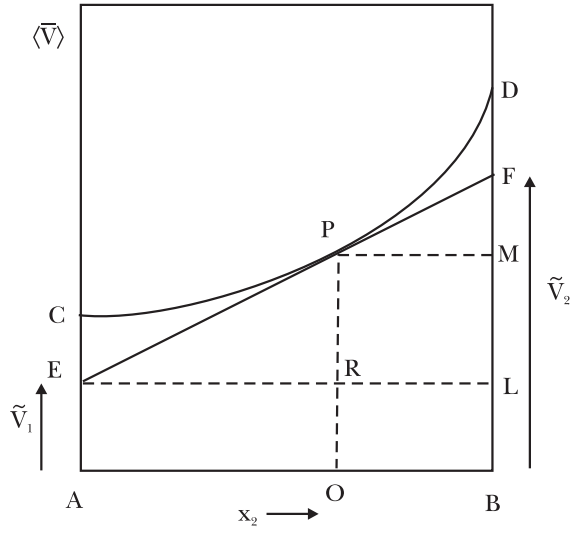


Figura 1.14 – Solução real

Diverso é o comportamento de uma solução binária *real*, como, por exemplo, uma mistura de água e álcool que é acompanhada por uma *contração* de volume. Nesse caso, tem-se, sucessivamente,

$$V = n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2 \tag{1.84}$$

$$\langle \overline{V} \rangle = x_1 \widetilde{V}_1 + x_2 \widetilde{V}_2 \tag{1.85}$$

$$\langle \overline{V} \rangle = \widetilde{V}_1 + (\widetilde{V}_2 - \widetilde{V}_1)\, x_2 \tag{1.86}$$

O volume molar médio não é mais uma função linear da composição, uma vez que $\widetilde{V}_1$ e $\widetilde{V}_2$ variam ao longo da composição.

Seja uma solução binária de volume conhecido e composição representada pelo ponto *O* (Figura 1.14). O seu volume molar médio é dado por

$$\langle \overline{V} \rangle = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

É nosso propósito agora mostrar que é possível determinar os volumes molares parciais $\widetilde{V}_1$ e $\widetilde{V}_2$ dos componentes desta solução se for determinada a taxa de variação $d\langle \overline{V} \rangle / dx_2$, em torno do ponto *O*, a qual determina, por sua vez, a inclinação da tangente à curva no ponto *P* correspondente à composição *O*.

Diferenciando a equação (1.85),

$$d\langle \overline{V} \rangle = x_1 d\widetilde{V}_1 + \widetilde{V}_1 dx_1 + x_2 d\widetilde{V}_2 + \widetilde{V}_2 dx_2$$

e considerando que, segundo a equação de Gibbs-Duhem (1.80),

$$x_1 d\widetilde{V}_1 + x_2 d\widetilde{V}_2 = 0$$

tem-se

$$d\langle \overline{V} \rangle = \widetilde{V}_1 dx_1 + \widetilde{V}_2 dx_2 \tag{1.87}$$

ou

$$d\langle \overline{V} \rangle = (\widetilde{V}_2 - \widetilde{V}_1)\, dx_2 \tag{1.88}$$

ou

$$x_2 \frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_2} = (\widetilde{V}_2 - \widetilde{V}_1)\, x_2 \tag{1.89}$$

Esta última pode ser introduzida na equação (1.86), resultando

$$\langle \overline{V} \rangle = \widetilde{V}_1 + x_2 \frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_2} \tag{1.90}$$

da qual se tira o valor de $\widetilde{V}_1$:

$$\widetilde{V}_1 = \langle \overline{V} \rangle - x_2 \frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_2} \tag{1.91}$$

Para determinar $\widetilde{V}_2$, parte-se novamente da equação (1.87) que fornece

$$d\langle \overline{V} \rangle = (\widetilde{V}_1 - \widetilde{V}_2)\, dx_1 \tag{1.92}$$

Mediante procedimento análogo ao seguido na dedução anterior, obtém-se

$$\widetilde{V}_2 = \langle \overline{V} \rangle - x_1 \frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_1} \tag{1.93}$$

que também pode se apresentar como função de x_2:

$$\widetilde{V}_2 = \langle \overline{V} \rangle + (1 - x_2) \frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_2} \tag{1.94}$$

Comparando-se os termos das equações (1.91) e (1.94) com os elementos da Figura 1.14, verificam-se as seguintes correspondências:

$$x_2 = AO\,; \qquad x_1 = 1 - x_2 = BO\,; \qquad \langle \overline{V} \rangle = OP$$

$$\overline{V}_1 = AC\,; \qquad \overline{V}_2 = BD$$

$$\widetilde{V}_1 = AE\,; \qquad \widetilde{V}_2 = BF$$

$$\frac{d\langle \overline{V} \rangle}{dx_2} = \frac{LF}{LE} = \frac{MF}{MP}$$

Vê-se, pois, que os segmentos *AE* e *BF*, determinados pela tangente no ponto *P* (correspondente à composição *O*), representam os volumes molares parciais dos componentes na solução de composição *O*.

1.23 – VARIAÇÕES DE PROPRIEDADES EXTENSIVAS EM SISTEMAS SUJEITOS A TRANSFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Nos próximos tópicos, serão consideradas transformações *isotérmicas* e *isobáricas* nas quais se verificam variações mássicas dos componentes nas fases envolvidas, por efeito de:

a) mistura;

b) transferência entre fases;

c) reação química.

A variação de uma propriedade extensiva Z em cada um desses casos chama-se respectivamente: *grandeza de mistura, grandeza de mudança de fase e grandeza de reação.*

1.24 – GRANDEZAS DE MISTURA

O processo de mistura consiste na formação de uma única fase, ou solução, a partir de substâncias outras que constituem, cada qual, uma fase isolada.

Uma propriedade molar parcial, $\tilde{Z}_i$, de um componente de uma solução é diferente da propriedade molar, $\overline{Z}_i$, do mesmo componente puro e varia, além disso, com a composição da solução. Por isso a formação de uma solução a partir dos componentes puros (T e P permanecendo constantes) é acompanhada de variações das propriedades extensivas e a essas variações dá-se o nome de grandezas de mistura. Sendo Z uma propriedade extensiva, a grandeza de mistura é definida por:

$$\Delta Z = Z\,(\text{solução}) - Z\,(\text{componentes puros}) \tag{1.95}$$

$$\Delta Z = \sum_i n_i \tilde{Z}_i - \sum_i n_i \overline{Z}_i \tag{1.96}$$

ou

$$\Delta Z = \sum_{\text{i}} n_i (\tilde{Z}_i - \overline{Z}_i) \tag{1.97}$$

Uma grandeza de mistura pode ser uma variação de volume ΔV, de entalpia ΔH, de entropia ΔS, de energia de Gibbs ΔG etc.

Uma grandeza de mistura referida a um mol de mistura é um valor médio expresso por

$$\left\langle \Delta \overline{G} \right\rangle = \sum_{\text{i}} x_i (\tilde{Z}_i - \overline{Z}_i) \tag{1.98}$$

onde $x_i = n_i / \sum_i n_i$ é a fração molar de um componente.

1.25 – GRANDEZAS DE MUDANÇA DE FASE

Seja um sistema heterogêneo e fechado (Figura 1.15), constituído de c componentes e φ fases. Representando-se qualquer componente por i e qualquer fase por (α),

$$i = 1, 2,..., c$$

$$(\alpha) = (1), (2),..., (\varphi)$$

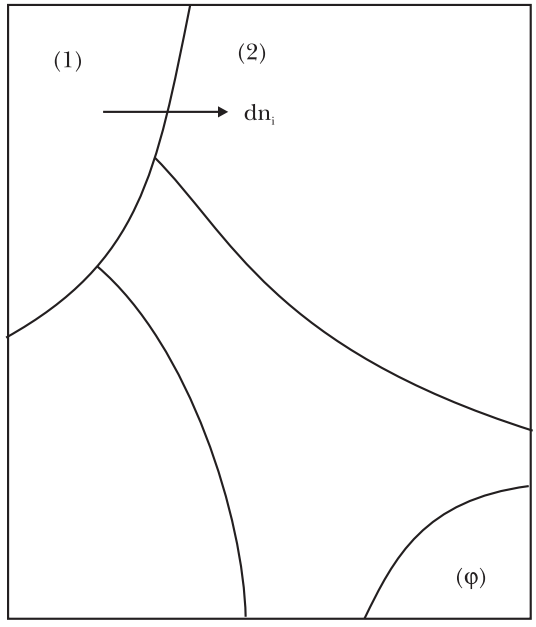


Figura 1.15 – Sistema heterogêneo

Admita-se, além disso, que as interfaces sejam permeáveis aos diversos componentes, sendo cada fase uma solução aberta.

A transferência de um ou mais componentes entre fases vizinhas, *sob temperatura e pressão constantes*, chama-se mudança de fase. O efeito desta transferência sobre uma propriedade extensiva Z de uma determinada fase é dado pela equação (1.66), na qual se faz $dT = 0$; $dP = 0$, ou seja,

$$dZ = \sum_i \tilde{Z}_i dn_i \qquad (T, P) \tag{1.99}$$

onde os acréscimos dn_i são positivos para os componentes que entram e negativos para os componentes que saem da fase.

Considere-se apenas as fases (1) e (2) e o efeito da transferência entre elas de uma quantidade infinitesimal dn_i do componente i, de modo a não haver praticamente variação de composição das fases. Tem-se, então, sucessivamente:

$$dZ^{(1)} = -\tilde{Z}_i^{(1)}\, dn_i\,; \qquad dZ^{(2)} = \tilde{Z}_i^{(2)}\, dn_i$$

$$dZ = dZ^{(1)} + dZ^{(2)}$$

$$dZ = [\tilde{Z}_i^{(2)} - \tilde{Z}_i^{(1)}]\, dn_i \tag{1.100}$$

$$dZ = (\Delta Z)\, dn_i \tag{1.101}$$

A quantidade

$$(\Delta Z) = \tilde{Z}_i^{(2)} - \tilde{Z}_i^{(1)} \tag{1.102}$$

chama-se grandeza de mudança de fase para o componente considerado. Ela não representa a variação de Z entre dois estados de equilíbrio, mas sim a diferença ou o desnível da propriedade Z, por mol do componente, entre as duas fases, num sistema a temperatura, pressão e composição constantes (pois a transferência infinitesimal, dn_i, não altera sensivelmente a composição das fases).

A equação (1.100) pode ser escrita sob a forma

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \tilde{Z}_i^{(2)} - \tilde{Z}_i^{(1)} = (\Delta Z) \tag{1.103}$$

Fica claro que (ΔZ) é o coeficiente ou taxa de variação da propriedade extensiva Z com a transferência do componente entre as duas fases do sistema, a temperatura, pressão e composição constantes.

A grandeza de mudança de fase (ΔZ) é uma quantidade intensiva, pois resulta da razão entre duas extensivas, sendo expressa em unidades da propriedade Z por mol transferido. Percebe-se, além disso, que (ΔZ) varia à medida que a transferência progride, pois a propriedade molar parcial $\tilde{Z}_i$ do componente em cada fase vai se alterando com a respectiva composição. Realmente, segundo a equação (1.69), a temperatura e pressão constantes,

$$\tilde{Z}_i(n_1, n_2, \ldots, n_c)$$

Por isso, a grandeza de mudança de fase (ΔZ) pode ser interpretada como a variação que sofreria a propriedade Z por efeito da transferência de um mol do componente entre as duas fases, porém numa quantidade tão grande do sistema que não haveria modificação sensível da composição das fases.

Para calcular o efeito produzido sobre a propriedade extensiva Z pela transferência de n_i móis do componente, integra-se a equação (1.101):

$$\Delta Z = \int_0^{n_i} (\Delta Z)\, dn_i \tag{1.104}$$

Todavia, (ΔZ) varia durante a transferência e a integração só seria possível utilizando um valor médio $(\Delta Z)_m$ e, portanto, constante entre os limites de integração,

$$\Delta Z = (\Delta Z)_m n_i \tag{1.105}$$

Tal dificuldade não existe, tratando-se de fases de uma substância pura, porque nesse caso $\tilde{Z}_i$ pode ser substituído por $\overline{Z}_i$ cujo valor, a temperatura e pressão constantes, só depende da natureza química da substância. Nesse caso, em vez da equação (1.102) tem-se

$$(\Delta Z) = \overline{Z}^{(2)} - \overline{Z}^{(1)} \tag{1.106}$$

A grandeza de mudança de fase (ΔZ) pode ser uma diferença de volume (ΔV), de entalpia (ΔH), de entropia (ΔS) etc., como será visto oportunamente. Em particular, (ΔH) é medido pelo calor de fusão, de sublimação e de vaporização quando a transferência da substância se verifica na direção sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor.

1.26 – GRANDEZAS DE REAÇÃO

Tratar-se-á agora da variação mássica dos componentes de um sistema fechado, homogêneo ou heterogêneo, por efeito de uma reação química, a temperatura e pressão constantes, e da correspondente variação das propriedades extensivas do sistema.

Uma reação química consiste na conversão de certas substâncias em outras, observando-se que:

a) as substâncias reagem entre si segundo proporções fixas e definidas;

b) a reação química progride até estabelecer-se um estado de equilíbrio químico, caracterizado pela invariabilidade da composição do sistema.

Assim, representando por *A, B,...,L, M,...* os componentes quimicamente ativos de um sistema, a reação pode ser indicada pela equação simbólica

$$aA + bB + ... = lL + mM + ... \tag{1.107}$$

onde os números *a, b,..., l, m,...* são os coeficientes estequiométricos que dão a proporção segundo a qual reagem as moléculas *A, B,..., L, M,....*

Por convenção, as substâncias escritas à esquerda da equação estequiométrica são denominadas *reagentes* e as escritas à direita são chamadas *produtos*. Também por convenção, chama-se *direta* a reação no sentido reagentes → produtos e *inversa* a reação no sentido produtos → reagentes.

A equação (1.107) tem um significado *restrito*, pois não informa sobre as condições impostas ao sistema, não informa se a reação progride no sentido direto ou inverso em busca do equilíbrio químico, não esclarece sobre o mecanismo da reação e nem sobre a sua velocidade. Ela se limita a estabelecer um balanço de massa, pois indica que o desaparecimento de *a* moléculas de *A*, *b* moléculas de *B* etc. é sempre acompanhado do aparecimento de *l* moléculas de *L*, *m* moléculas

de M etc. Ou, transpondo esta relação para a escala molar, a equação indica que o desaparecimento de a móis de A, b móis de B etc. traduz-se na formação de l móis de L, m móis de M etc.

Cada conversão molar indicada pela equação estequiométrica chama-se conversão molar unitária ou *unidade de reação*.

Suponha-se que a composição inicial do sistema seja conhecida e dada pelas quantidades

$$n_A^0,\ n_B^0,\ ...,\ n_L^0,\ n_M^0,\ ... \qquad \text{(tempo zero)}$$

Admita-se, ainda, que a reação avance no sentido direto para atingir o equilíbrio e que, decorrido um tempo t, a composição do sistema seja expressa por

$$n_A,\ n_B,\ ...,\ n_L,\ n_M,\ ... \qquad \text{(tempo } t\text{)}$$

As quantidades de reagentes desaparecidos e de produtos formados durante este tempo *não* serão independentes entre si, pois são proporcionais aos respectivos coeficientes estequiométricos, de tal forma que se deverá ter

$$\frac{n_A - n_A^0}{-a} = \frac{n_B - n_B^0}{-b} = \ldots = \frac{n_L - n_L^0}{l} = \frac{n_M - n_M^0}{m} = \ldots = \lambda \qquad (1.108)$$

ou

$$\frac{\Delta n_A}{-a} = \frac{\Delta n_B}{-b} = \ldots = \frac{\Delta n_L}{l} = \frac{\Delta n_M}{m} = \ldots = \lambda \qquad (1.109)$$

onde λ é uma quantidade positiva chamada *avanço da reação* ou *grau de avanço da reação*.

É evidente que para uma reação que progride no sentido direto, os acréscimos Δn_A, Δn_B, ... dos reagentes são negativos e os acréscimos Δn_L, Δn_M, ... dos produtos são positivos. Para que λ seja positivo, é necessário atribuir sinal negativo aos coeficientes estequiométricos dos reagentes e sinal positivo aos coeficientes estequiométricos dos produtos.

Generalizando, escreve-se para qualquer componente que

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \lambda\,; \qquad \Delta n_i = \nu_i \lambda \qquad (1.110)$$

onde ν_i é o respectivo coeficiente estequiométrico com sinal positivo para os produtos e com sinal negativo para os reagentes. No instante inicial $\Delta n_i = 0$ e $\lambda = 0$; decorrido o tempo necessário para que $\Delta n_i = \nu_i$, $\lambda = 1$ (uma unidade de reação). Sempre que $\Delta n_i > \nu_i$ teremos $\lambda > 1$.

A transformação química que ocorre num sistema, desde o estado inicial até o estado de equilíbrio, pode abranger diversas unidades de reação ou apenas uma fração da unidade, dependendo da composição inicial e da natureza do sistema.

A variável de reação (λ) determina a composição do sistema em qualquer instante do evoluir da reação se for conhecida a composição inicial (n_A^0, n_B^0,..., n_L^0, n_M^0). A equação (1.110) pode ser escrita sob a forma

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \lambda \quad \text{ou} \quad n_i + n_i^0 = \nu_i \lambda \tag{1.111}$$

mostrando que n_i é função de λ apenas.

Exemplo 1.4

Seja a reação

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} = 2NH_{3\,(g)}$$

supondo que a composição inicial seja:

$$n_{N_2}^0 = 5 \text{ móis}; \quad n_{H_2}^0 = 10 \text{ móis}; \quad n_{NH_3}^0 = 3 \text{ móis}$$

Decorrido o tempo necessário para que o avanço da reação atinja, por exemplo, 1,2 unidade ($\lambda = 1{,}2$), a composição do sistema será:

$$n_{N_2} = 5 - (1 \times 1{,}2) \quad n_{H_2} = 10 - (3 \times 1{,}2) \quad n_{NH_3} = 3 + (2 \times 1{,}2)$$

$$n_{N_2} = 3{,}8 \text{ móis} \quad n_{H_2} = 6{,}4 \text{ móis} \quad n_{NH_3} = 5{,}4 \text{ móis}$$

Como se vê, o estado termodinâmico de um sistema sujeito a uma reação química fica determinado por três variáveis apenas: duas variáveis físicas como (T,P) ou (T,V) e uma única variável de composição (λ). Qualquer propriedade extensiva, Z, do sistema é uma função

$$Z(T, P, \lambda) \tag{1.112}$$

onde λ é uma variável extensiva que está em lugar de (n_A, n_B,..., n_L, n_M, ...).

Assim, um acréscimo infinitesimal de Z é uma diferencial exata expressa por

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \tag{1.113}$$

Interessa especialmente a última diferencial parcial referente à variação dZ que sofre a propriedade extensiva Z por efeito e um avanço $d\lambda$ da reação, a *temperatura e pressão constantes*, ou seja,

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \tag{1.114}$$

Segundo (1.110), para um avanço infinitesimal da reação,

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\lambda \qquad \text{ou} \qquad d\lambda = \frac{dn_i}{\nu_i} \tag{1.115}$$

Em virtude desta última relação e considerando que o avanço $d\lambda$ envolve todos os reagentes, pode-se escrever:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{Z}_i \tag{1.116}$$

ou

$$dZ_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i \tilde{Z}_i\right) d\lambda \tag{1.117}$$

Mas, por serem os valores de ν_i positivos para os produtos da reação e negativos para os reagentes, a quantidade $(\sum_i \nu_i \tilde{Z}_i)$ é uma soma algébrica que pode ser substituída por (ΔZ), resultando

$$dZ_{T,P} = (\Delta Z)\ d\lambda \tag{1.118}$$

A diferença (ΔZ) é, portanto

$$(\Delta Z) = \sum_i \nu_i \tilde{Z}_i \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \tilde{Z}_i \text{ (reagentes)} \tag{1.119}$$

e, para a reação simbólica (1.107)

$$(\Delta Z) = (l\tilde{Z}_L + m\tilde{Z}_M + \ldots) - (a\tilde{Z}_A + b\tilde{Z}_B + \ldots) \tag{1.120}$$

A quantidade (ΔZ) assim definida se chama *grandeza de reação*. Ela não representa a variação de Z entre dois estados de equilíbrio do sistema, mas sim a diferença ou desnível da propriedade entre produtos e reagentes, por unidade de reação, num sistema a temperatura, pressão e composição constantes, determinada esta última pelo grau de avanço λ, em torno do qual foi tomado o acréscimo $d\lambda$.

A equação (1.117) pode ser escrita sob a forma

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{Z}_i = (\Delta Z) \tag{1.121}$$

e assim fica claro que (ΔZ) é o coeficiente ou a taxa de variação da propriedade extensiva Z com o avanço λ da reação, num sistema a temperatura, pressão e composição constantes.

Sendo uma derivada parcial, (ΔZ) tal como Z é uma função de estado

$$(\Delta Z) = f(\mathrm{T}, \mathrm{P}, \lambda) \tag{1.122}$$

que tem por diferencial a expressão

$$d(\Delta Z) = \left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} dT + \left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} dP + \left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial \lambda}\right]_{T,P} d\lambda \tag{1.123}$$

Uma grandeza de reação (ΔZ) é, portanto, uma quantidade *instantânea* que varia à medida que a reação progride. É o que mostra também a equação (1.121), pois as propriedades molares parciais $\tilde{Z}_i$ variam com a composição como visto na equação (1.69).

Por isso, uma grandeza de reação (ΔZ) num dado λ pode ser considerada como a variação que sofreria a propriedade Z por efeito de uma unidade de reação, numa quantidade tão grande do sistema que a transformação correspondente não alterasse a composição ou modificasse λ sensivelmente.

A grandeza de reação (ΔZ) é uma quantidade intensiva, pois refere-se a uma unidade de reação. A variação de Z provocada por λ unidades de reação é dada pela integração de (1.118), ou seja,

$$\Delta Z = \int_0^{\lambda} (\Delta Z)\, d\lambda \tag{1.124}$$

Considerando um valor médio para (ΔZ) e, portanto, constante entre os limites de integração, tem-se:

$$\Delta Z = (\Delta Z)_m \lambda$$

de onde se tira

$$(\Delta Z)_m = \frac{\Delta Z}{\lambda} \tag{1.125}$$

Os parênteses em torno de ΔZ servem para indicar o caráter intensivo da grandeza de reação. Entretanto, nem mesmo este sinal distintivo será mantido em desenvolvimentos posteriores.

Para comparar grandezas de reação é necessário comparar valores unívocos e, como tais, característicos de diversas reações químicas. Definiu-se, por isso, *grandeza padrão de reação* como a

diferença da propriedade extensiva Z entre produto e reagentes, por unidade de reação, quando produtos e reagentes se encontram em seus estados-padrão. Isso importa em substituir na equação (1.119) as propriedades molares parciais $\tilde{Z}_i$ dos componentes pelas respectivas propriedades molares padrão $\overline{Z}_i^0$, as quais não dependem da composição do sistema, mas apenas da natureza das substâncias. Nesse caso, tem-se,

$$(\Delta Z)^0 = (l\overline{Z}_L^{\,0} + m\overline{Z}_M^{\,0} + ...) - (a\overline{Z}_A^{\,0} + b\overline{Z}_B^{\,0} + ...) \qquad (1.126)$$

Uma grandeza de reação (ΔZ) pode ser uma diferença de volume (ΔV), de capacidade térmica (ΔC), de entalpia (ΔH), de entropia (ΔS), de energia de Gibbs (ΔG), entre produtos e reagentes, por unidade de reação, conforme a propriedade extensiva considerada.

1.27 – ESTADOS-PADRÃO

A maneira de padronizar uma grandeza de reação, de modo a se ter um valor unívoco de (ΔZ), é padronizar os estados das substâncias que participam da reação.

O estado de uma substância que participa de uma fase (sólida, líquida ou gasosa) depende da temperatura, da pressão e da composição da fase. Por isso as seguintes condições são geralmente usadas para definir estados-padrão das substâncias:

a) a temperatura é de 25°C (298,15 K) ou outra devidamente especificada, mas sempre a mesma para reagentes e produtos;

b) o estado-padrão de uma substância em fase sólida ou líquida é a substância *pura* neste mesmo estado sólido ou líquido, sob a pressão de 1 bar (1 bar = 10^5 Pa);

c) o estado-padrão de uma substância em fase gasosa é a substância *pura* neste mesmo estado gasoso, comportando-se idealmente, sob a pressão de 1 bar;

d) o estado-padrão de um soluto em solução aquosa é o soluto com molalidade unitária (m = 1) comportando-se idealmente.

Por razões que só posteriormente serão apresentadas, os estados definidos são também conhecidos como estados-padrão de atividade unitária.

A propriedade molar de uma substância em seu estado-padrão é representada por $\overline{Z}^0$. A grandeza de reação é representada por $(\Delta Z)^0$ quando reagentes e produtos se encontram nos respectivos estados-padrão. A temperatura é indicada em kelvin como subscrito de $(\Delta Z)^0$.

Gases ideais. Misturas de gases ideais

Capítulo 2

2.1 – EQUAÇÃO DE ESTADO DOS GASES IDEAIS

Já foi visto na seção 1.14 que a equação de estado de uma substância pura é uma relação entre as variáveis volume, V; pressão, P; temperatura, T e massa, M (ou número de móis, n).

Essas variáveis não são todas independentes, pois a experiência mostra que qualquer uma delas é função das demais. Sob forma implícita, tem-se,

$$f(V, P, T, n) = 0 \tag{2.1}$$

Considerando a massa invariável (n = constante), a equação de estado fica referida a esta massa constante e conhecida:

$$f(V, P, T) = 0 \tag{2.2}$$

Em particular, se $n = 1$, $V = \overline{V}$ e a equação de estado fica referida a um mol:

$$f(\overline{V}, P, T) = 0 \tag{2.3}$$

Cada substância possui, em um dado estado de agregação, a sua própria e característica equação de estado, pois os coeficientes térmicos α, β e γ (seção 1.19) variam de uma para outra substância.

Contudo, será mostrado a seguir que todos os gases, independentemente de sua natureza, obedecem à *mesma* equação de estado quando rarefeitos, isto é, quando $P \to 0$.

Gases nessas condições são chamados gases *ideais* e foi definida na seção 1.12 uma *escala de temperatura de gás ideal*, postulando proporcionalidade entre a temperatura, T, nesta escala e a pressão, P, de uma massa de gás, a volume constante, quando $P \to 0$, isto é,

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{P}{T} \right)_V = \text{constante} \tag{2.4}$$

Foi visto, também, que a escala de temperatura de gás ideal coincide com a escala absoluta ou termodinâmica (Lord Kelvin, 1848) e como tal é considerada.

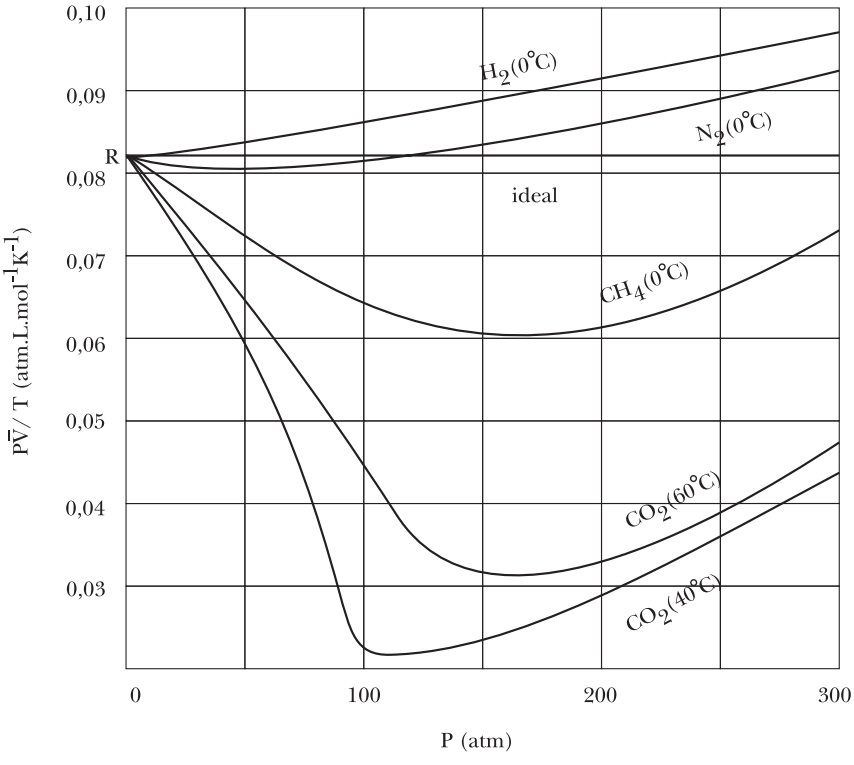


Figura 2.1 – O limite para o qual tende $P\bar{V}/T$ quando $P \to 0$ é independente da natureza do gás e da temperatura

Entretanto, verificou-se que, no caso da relação (2.4) ser aplicada a *um mol*, os valores $P\bar{V}/T$ colocam-se sobre isotermas que concorrem todas para um mesmo limite, independentemente das temperaturas consideradas e da natureza do gás (Figura 2.1).

Este valor limite da quantidade $P\bar{V}/T$, comum a todos os gases, denomina-se *constante universal dos gases* ou *constante de Regnault*:

$$\lim_{P \to 0} \frac{P\bar{V}}{T} = R \tag{2.5}$$

O diagrama mostrado na Figura 2.1 cobre um intervalo de 300 atmosferas. Se o intervalo considerado fosse pequeno (digamos, de zero a uma atmosfera), as isotermas apresentar-se-iam lineares e quase superpostas.

Percebe-se a conveniência de postular um gás ideal (ou perfeito) que, por definição, obedece *em todas as pressões e temperaturas* à equação de estado:

$$\frac{P\bar{V}}{T} = R \qquad \text{ou} \qquad P\bar{V} = RT \tag{2.6}$$

Multiplicando a equação (2.6) por n obtém-se a equação de estado para n móis:

$$Pn\overline{V} = nRT$$

$$PV = nRT \tag{2.7}$$

onde $V = n\overline{V}$ é o volume de n móis.

Mas se M é a massa e $\overline{M}$ a massa molar do gás, $n = M/\overline{M}$, e

$$PV = \frac{M}{\overline{M}} RT \tag{2.8}$$

ou

$$P = \rho \frac{RT}{\overline{M}} \tag{2.9}$$

porque M/V é a densidade ρ do gás. Igualmente, da equação (2.7), obtém-se

$$P = cRT$$

porque n/V é a concentração c do gás.

2.2 – A CONSTANTE R

A constante

$$R = \frac{PV}{nT} \tag{2.10}$$

tem a dimensão de energia.mol^{-1}K^{-1} porque o produto PV tem a dimensão de trabalho (ou energia).

$$PV = \text{pressão} \times \text{volume} = \frac{f}{l^2} \times l^3 = f \times l$$

Mas o valor numérico de R depende, evidentemente, das unidades escolhidas para medir a pressão e o volume.

Se a pressão for medida em atmosferas e o volume em litros, o produto PV será expresso em atmosfera-litro, entendendo-se por atmosfera-litro o trabalho realizado por um sistema cujo volume aumenta de um litro[3] sob a pressão uniforme de uma atmosfera. Obtém-se assim, *experimentalmente*, por extrapolação dos valores $P\overline{V}/T$ para uma pressão nula,

$$R = 0{,}0820569 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \tag{2.11}$$

Pode-se calcular o volume que ocuparia um mol de gás ideal a 0°C e pressão de 1 atm. Representando esse volume por $\overline{V}_0$, tem-se da equação (2.6):

$$\overline{V}_0 = \frac{0{,}0820569 \times 273{,}15}{1} = 22{,}413842 \text{ L.mol}^{-1} \tag{2.12}$$

A constante R pode ser expressa em unidades SI. Considerando que

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N.m}^{-2}; \quad 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

obtém-se da equação (2.11):

$$R = 8{,}31441 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \tag{2.13}$$

Por fim, como a caloria (termoquímica) é definida pela igualdade:

$$1 \text{ cal} = 4{,}1840 \text{ J}$$

resulta

$$R = 1{,}98719 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \tag{2.14}$$

Em cálculos de menor rigor, podem ser usadas as seguintes aproximações:

$$R = 0{,}082 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}; \qquad R = 8{,}314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}; \qquad R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

2.3 – SUPERFÍCIE DE ESTADO DOS GASES IDEAIS

As três variáveis ou coordenadas termodinâmicas P, V, T determinam os diversos estados de equilíbrio de uma massa de gás ideal e estes estados são representados, num sistema de três coordenadas retangulares, por pontos de uma superfície curva, chamada superfície de estado do gás ideal. Inversamente, cada ponto dessa superfície representa um estado de equilíbrio do gás (Figura 2.2).

[3] Consideramos o litro como uma denominação especial dada ao dm³, embora tenha sido originariamente definido como o volume de um quilograma de água, sob pressão de 1 atm e na temperatura de 3,98°C, equivalente a 1,000028 dm³.

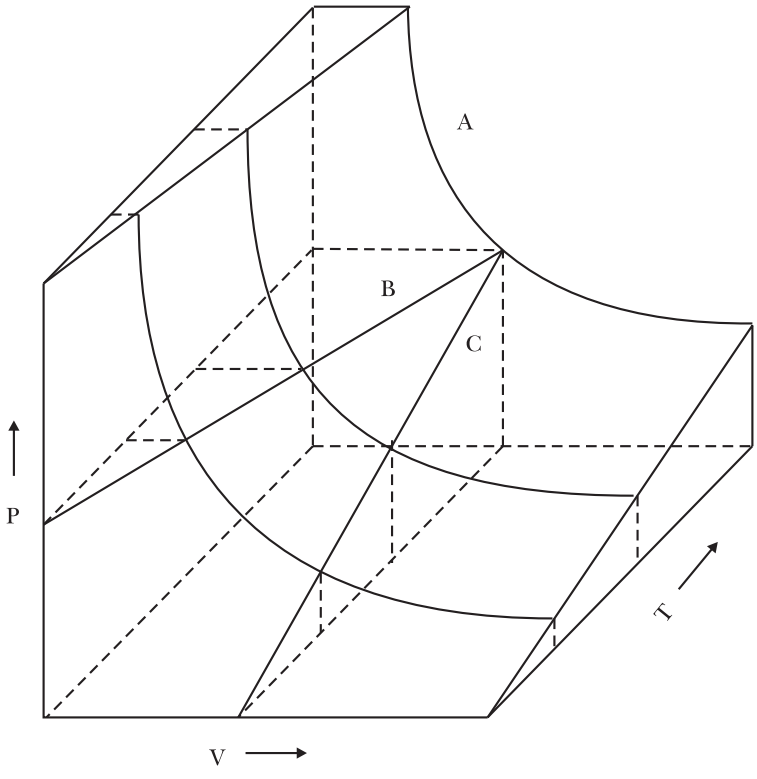


Figura 2.2 – Superfície de estado de um gás ideal: A = isoterma; B = isóbara; C = isométrica

Qualquer curva traçada sobre esta superfície é lugar de pontos representativos de estados de equilíbrio e representa, por isso, uma transformação reversível ou quase estática.

Mantendo-se constante uma das três variáveis de cada vez, pode-se ter os seguintes tipos de transformações de um gás ideal:

1) transformações *isotérmicas* (T = constante), representadas por hipérboles equiláteras (A), obtidas pela interseção da superfície de estado por planos normais ao eixo das temperaturas;

2) transformações *isobáricas* (P = constante), representadas por retas (B) resultantes da interseção das superfícies de estado por planos perpendiculares ao eixo das pressões;

3) transformações *isométricas* (V = constante), representadas por retas (C) resultantes da interseção da superfície de estado por planos normais ao eixo dos volumes.

2.4 – AS LEIS DOS GASES IDEAIS

Curvas do tipo *A, B, C* são chamadas, respectivamente, de isotermas, isóbaras e isométricas. Em cada um dos casos, duas variáveis são interdependentes, enquanto a terceira permanece cons-

tante. Estas relações dão as conhecidas leis dos gases ideais que estão implícitas na equação de estado:

$$PV = nRT \tag{2.7}$$

1) *Lei das isotermas* (Boyle, 1662 e Mariotte, 1676)

Nos diversos estados de uma massa de gás ideal mantida a temperatura constante, o produto da pressão pelo volume é constante (ou o volume é inversamente proporcional à pressão).

Realmente, da equação (2.7) tira-se:

$$(PV)_T = \text{constante}; \qquad (V)_T = \frac{\text{constante}}{P} \tag{2.15}$$

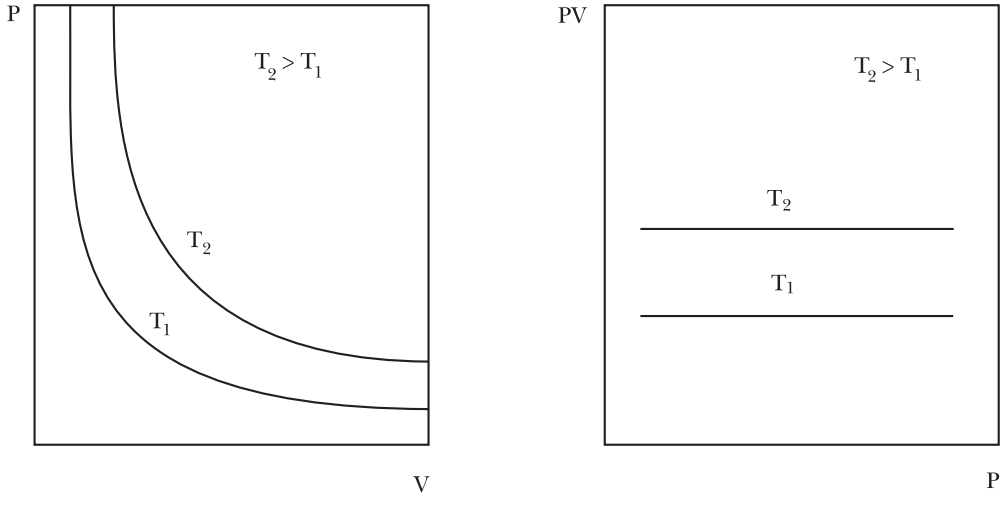


Figura 2.3 – Isotermas de um gás ideal num plano *P-V* e num plano *PV-P*

A Figura 2.3 representa projeções de isotermas sobre um plano *P– V* e sobre um plano *PV– P*.

2) *Lei das isóbaras* (Charles, 1787 e Gay-Lussac, 1802)

Nos diversos estados de uma massa de gás ideal, mantida a pressão constante, a razão entre o volume e a temperatura absoluta é constante (ou o volume é proporcional à temperatura absoluta).

Realmente, da equação (2.7) obtém-se:

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = \text{constante}; \qquad (V)_P = \text{constante} \times T \tag{2.16}$$

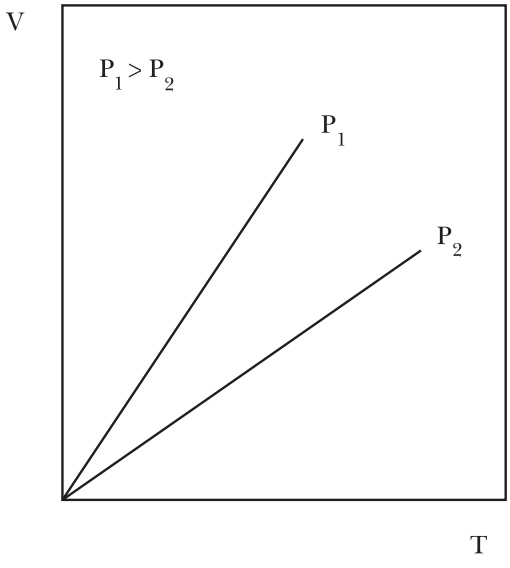


Figura 2.4 – Isóbaras de um gás ideal num plano *V-T*

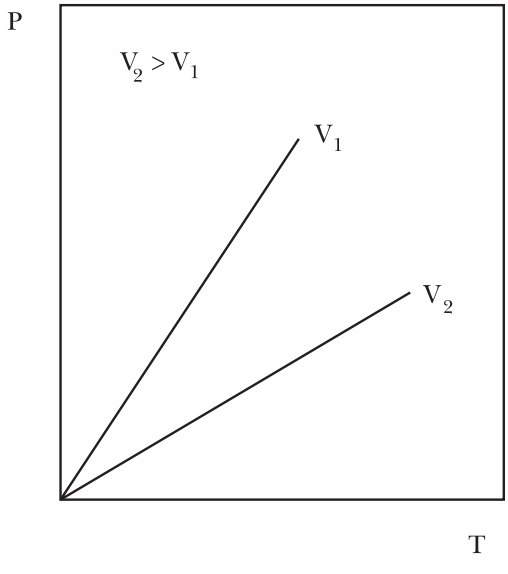


Figura 2.5 – Isométricas de um gás ideal num plano *P-T*

3) *Lei das isométricas ou das isócoras* (Charles e Gay-Lussac)

Nos diversos estados de uma massa de gás ideal, mantida a volume constante, a razão entre a pressão e a temperatura absoluta é constante (ou a pressão é proporcional à temperatura absoluta).

Mais uma vez, da equação (2.7) tira-se:

$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = \text{constante}; \qquad (P)_V = \text{constante} \times T \tag{2.17}$$

As Figuras 2.4 e 2.5 são a expressão gráfica da lei das isóbaras e das isométricas respectivamente.

2.5 – COEFICIENTES TÉRMICOS DOS GASES IDEAIS

Foram definidos, na seção 1.19, os coeficientes térmicos de um sistema simples. São eles, respectivamente, o coeficiente de dilatação a pressão constante, o coeficiente de compressibilidade a temperatura constante e o coeficiente de tensão a volume constante.

Esses coeficientes, embora distintos e característicos de cada substância, são idênticos para todos os gases ideais, porque estes obedecem à mesma equação de estado.

$$PV = nRT \tag{2.7}$$

1) *Coeficiente de dilatação a pressão constante*

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Da equação (2.7), obtém-se:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \tag{2.18}$$

O coeficiente de dilatação de um gás ideal, em torno de uma temperatura T, é o inverso desta temperatura. Na temperatura de 0°C ou 273,15 K,

$$\alpha_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273{,}15} = 0{,}003661 \text{ K}^{-1}$$

2) *Coeficiente de compressibilidade a temperatura constante*

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Mais uma vez, tira-se da equação (2.7):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{nRT}{P}\right)\right]_T = -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(-\frac{V}{P}\right) = \frac{1}{P} \tag{2.19}$$

3) *Coeficiente de tensão a volume constante*

$$\gamma = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\gamma = \frac{P}{T} \tag{2.20}$$

2.6 – MISTURA DE GASES IDEAIS. LEI DE DALTON

Gases são miscíveis em todas as proporções e formam misturas homogêneas ou soluções gasosas. Seja uma mistura gasosa, em equilíbrio termodinâmico, formada por c componentes (Figura 2.6) para a qual

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_c = \sum_i n_i$$

e a pressão P da mistura será a soma das contribuições dos componentes, chamadas pressões parciais:

$$P = P_1 + P_2 + \ldots + P_c = \sum_i P_i$$

Segundo Dalton (1801), a pressão parcial exercida por um componente de uma mistura de gases ideais é a mesma que ele exerceria se ocupasse sozinho o volume total da mistura na mesma temperatura.

Esta lei serve de critério termodinâmico de idealidade de uma solução gasosa e se harmoniza com o critério cinético de gás ideal. O modelo cinético de gás ideal exclui quaisquer ações intermoleculares e, por isso, cada componente da mistura se comporta como se os demais não existissem ou como se ele ocupasse sozinho o volume da mistura.

A pressão parcial, assim definida, obtém-se da equação de estado aplicada ao componente que ocupa *sozinho* o volume V da mistura, na mesma temperatura T da mistura:

$$P_i V = n_i RT \tag{2.21}$$

ou

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \tag{2.22}$$

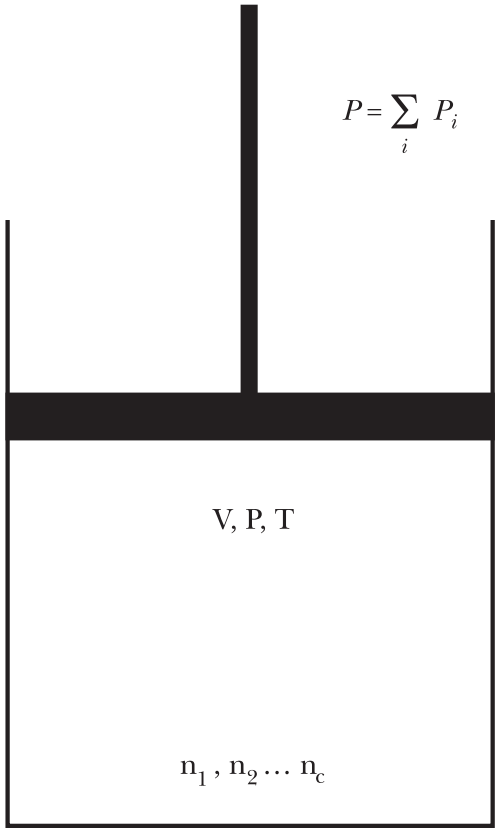


Figura 2.6 – Solução gasosa

Então, a pressão total exercida pela mistura será:

$$P = \sum_i P_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} \tag{2.23}$$

ou

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{2.24}$$

Esta equação é conseqüência da Lei de Dalton e é chamada *equação de estado de uma mistura de gases ideais*.

O número total de móis da mistura é dado por:

$$\sum_i n_i = \sum_i \frac{M}{\overline{M}_i}$$

mas pode ser obtido, também, em função da massa molar média $\langle \overline{M} \rangle$ da mistura (massa média por mol de mistura):

$$\sum_i n_i = \frac{\sum_i M_i}{\langle \overline{M} \rangle}$$

A massa molar média, por sua vez, é dada pela relação

$$\langle \overline{M} \rangle = \frac{n_1 \overline{M}_1 + n_2 \overline{M}_2 + \ldots + n_c \overline{M}_c}{\sum_i n_i} \tag{2.25}$$

ou

$$\langle \overline{M} \rangle = x_1 \overline{M}_1 + x_2 \overline{M}_2 + \ldots + x_c \overline{M}_c \tag{2.26}$$

ou

$$\langle \overline{M} \rangle = \sum_i x_i \overline{M}_i \tag{2.27}$$

Exemplo 2.1

Calcular a massa molar média de uma mistura de composição aproximada à do ar: 80% de N_2 e 20% de O_2 em volume.

Segundo a Lei de Avogadro, em cada 100 móis dessa mistura existem 80 móis de N_2 e 20 móis de O_2; as frações molares serão, portanto

$$x_{N2} = 0{,}80; \quad x_{O2} = 0{,}20$$

Considerando que as massas molares destes gases são, aproximadamente

$$\bar{M}_{N_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1}; \qquad \bar{M}_{O_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$$

tem-se como massa molar média da mistura

$$\left\langle \overline{M} \right\rangle = 0{,}80 \times 28 + 0{,}20 \times 32 = 28{,}8 \text{ g.mol}^{-1}$$

A pressão parcial de um componente de uma mistura de gases ideais pode ser expressa em função da molaridade ou da fração molar do gás. Como a molaridade é definida por $c_i = n_i/V$, onde V é dado em litros, tem-se da equação (2.22)

$$P_i = c_i RT \tag{2.28}$$

Em segundo lugar, dividindo a equação (2.22) pela (2.23):

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

$$P_i = x_i P \qquad (T,P) \tag{2.29}$$

A equação (2.29) pode ser considerada como a expressão matemática da Lei de Dalton e serve como um critério de solução (ou mistura) gasosa ideal: *a pressão parcial de um componente de uma solução gasosa ideal é proporcional à sua fração molar na solução*, sendo independente das frações molares dos demais componentes.

Pode-se, então, escrever

$$P_1 : P_2 : \ldots : P_c = x_1 : x_2 : \ldots : x_c$$

ou

$$P_1 : P_2 : \ldots : P_c = n_1 : n_2 : \ldots : n_c$$

2.7 – LEI DE AMAGAT

O volume de uma mistura de gases é a soma das contribuições dos componentes, chamadas de volumes parciais:

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_c = \sum_i V_i$$

Segundo Amagat, o volume parcial de um componente de uma mistura de gases ideais é o volume que ele ocuparia *sozinho* sob a pressão total da mistura e na mesma temperatura em que esta se encontra.

Isso significa que volumes separados de gases ideais, nas mesmas condições de pressão e temperatura, adicionam-se perfeitamente, sem contração nem expansão, quando misturados, o que se explica pela completa ausência de forças intermoleculares nos gases ideais.

Segundo a Lei de Amagat, para um componente da solução gasosa ideal, ter-se-á:

$$PV_i = n_i RT$$

ou

$$V_i = n_i \frac{RT}{P} \tag{2.30}$$

O volume da mistura será:

$$V = \sum_i V_i = \sum_i n_i \frac{RT}{P} \tag{2.31}$$

ou

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{2.24}$$

de modo que a Lei de Amagat, como a Lei de Dalton, conduz à equação de estado de uma mistura de gases ideais.

Vê-se, por fim, que o volume parcial de um componente de uma mistura de gases ideais é proporcional à sua fração molar na mistura. De fato, dividindo a equação (2.30) pela (2.31),

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

ou

$$V_i = x_i V \qquad (T, V) \tag{2.32}$$

Esta equação pode ser considerada como a expressão matemática da Lei de Amagat que, tal como a Lei de Dalton, serve de critério para definir uma solução gasosa ideal: o volume parcial de um componente de uma solução gasosa ideal é proporcional à sua fração molar na solução, sendo independente das frações molares dos demais componentes

$$V_1 : V_2 : \ldots : V_c = x_1 : x_2 : \ldots : x_c$$

ou

$$V_1 : V_2 : \ldots : V_c = n_1 : n_2 : \ldots : n_c$$

Devido à perfeita aditividade dos volumes dos gases ideais, nas mesmas condições de pressão e temperatura, o volume molar parcial $\tilde{V}_i$ de um componente da mistura é igual ao seu volume molar $\overline{V}_i$. Por isso,

$$V = \sum_i n_i \overline{V} \tag{2.33}$$

Exemplo 2.2

Uma mistura de gases ideais possui a seguinte composição em volume: hidrogênio 63%, nitrogênio 25%, dióxido de carbono 12%.

a) A fração molar $n_i / \sum_i n_i$ de cada componente é igual à respectiva fração volumétrica:

$$x_{H_2} = 0{,}63 \qquad x_{N_2} = 0{,}25 \qquad x_{CO_2} = 0{,}12$$

b) A fração mássica $M_i / \sum_i M_i$ de cada componente será:

$$H_2 : \quad \frac{63 \times 2}{1354} = 0{,}093$$
$$N_2 : \quad \frac{25 \times 28}{1354} = 0{,}517$$
$$CO_2 : \quad \frac{12 \times 44}{1354} = 0{,}390$$

c) Massa molar média da mistura:

$$\langle \overline{M} \rangle = \sum x_i \overline{M}_i = 0{,}63 \times 2 + 0{,}25 \times 28 + 0{,}12 \times 44$$

$$\langle \overline{M} \rangle = \sum x_i \overline{M}_i = 0{,}63 \times 2 + 0{,}25 \times 28 + 0{,}12 \times 44$$

d) Volume ocupado por 100 g da mistura sob a pressão de 1 atm e temperatura de 27°C:

$$PV = \frac{M}{\langle \overline{M} \rangle} RT : \qquad V = \frac{MRT}{P \langle \overline{M} \rangle} = \frac{100 \times 0{,}082 \times 300}{1 \times 13{,}54} = 181{,}68 \text{ L}$$

e) Densidade da mistura nas condições estabelecidas em (d):

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{P\langle \overline{M} \rangle}{RT} = \frac{1 \times 13{,}54}{0{,}082 \times 300} = 0{,}550 \text{ g.L}^{-1}$$

f) Pressões parciais $P_i = x_i P$ dos componentes, nas condições estabelecidas em (d):

$$P_{H_2} = 0{,}63 \text{ atm}; \qquad P_{N_2} = 0{,}25 \text{ atm}; \qquad P_{CO_2} = 0{,}12 \text{ atm}$$

g) Molaridades dos componentes nas condições estabelecidas em (d):

$$P_i V = n_i RT; \qquad P_i = c_i RT; \qquad c_i = \frac{P_i}{RT}$$

$$c_{H_2} = \frac{0{,}63}{0{,}082 \times 300} = 0{,}0256 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$c_{N_2} = \frac{0{,}25}{0{,}082 \times 300} = 0{,}0100 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$c_{CO_2} = \frac{0{,}12}{0{,}082 \times 300} = 0{,}0049 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.8 – PROBLEMAS PROPOSTOS

2.1) As condições padrão de temperatura e pressão ambientais (CPTPA) são definidas como sendo 25°C e 1 bar e substituem as antigas condições normais de temperatura e pressão – CNTP – 0°C e 1 atm. Qual o volume ocupado por um mol de gás ideal nas CPTPA?

2.2) Qual o volume ocupado por 2,0 kg de oxigênio, sob pressão de 20 bar, na temperatura de 45°C, supondo que o mesmo se comporta como um gás ideal?

2.3) A que pressão devem ser submetidos 5,0 g de Ne para que ocupem um volume de 1,00 L na temperatura de 25°C? Considere o Ne como gás ideal.

2.4) Um balão de volume *V*, aberto para a atmosfera, contém um gás ideal a 25°C. Calcule a fração de moléculas gasosas que permanece no balão quando o mesmo é aquecido a 75°C.

2.5) Um cilindro de aço, com volume de 0,15 m^3, suporta uma pressão máxima igual a 3 x 10^7 Pa. Supondo comportamento ideal, calcule a massa máxima de nitrogênio que pode ser colocada no cilindro na temperatura de 30°C.

2.6) Quantas moléculas existem em 2,0 litros de um gás ideal sob pressão de 5,0 atm na temperatura de 25°C?

2.7) Calcular a densidade e o número de moléculas por unidade de volume em 2,0 litros de cloro, na temperatura de 50°C, sob pressão de 10 atm, admitindo que o cloro se comporta como um gás ideal.

2.8) Um cilindro com 0,5 m^3 de capacidade contém nitrogênio sob pressão de 1500 kPa na temperatura de 25°C. Mantendo constante a temperatura, transfere-se nitrogênio para um recipiente de 5 litros de capacidade, fazendo com que a pressão neste último seja de 800 kPa. Admitindo comportamento ideal, calcule a pressão restante de nitrogênio no primeiro cilindro.

2.9) Quantos átomos de oxigênio existem em 1 litro de ar na temperatura de 25°C e sob a pressão de 1 bar? Considere o ar como uma mistura ideal contendo 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio em volume.

2.10) Qual a densidade de uma mistura ideal contendo 30% de CH_4 e 70% de N_2 em volume, quando a mesma se encontra sob pressão de 2500 kPa na temperatura de 30°C?

2.11) Calcular a massa molar média de uma mistura gasosa ideal formada por 5 móis de He e 2 móis de Ne.

2.12) Uma mistura ideal de 30 g de oxigênio e 20 g de nitrogênio ocupa um volume de 10 litros na temperatura de 40°C. Calcule a massa molar média e a pressão total da mistura.

2.13) Misturam-se, isotermicamente, 4,0 litros de oxigênio medidos sob pressão de 5,0 atm com 3,0 litros de nitrogênio medidos sob pressão de 6,0 atm. Calcule a fração molar de cada gás na mistura final, supondo comportamento ideal.

2.14) Um balão de borracha vazio pesa 1,70 g. Calcule o volume mínimo de hélio que deve ser introduzido no balão para que o mesmo flutue a 25°C. Considere a pressão interna do balão igual à pressão externa (1 atm) e a massa molar média do ar igual a 28,9 $g.mol^{-1}$.

2.15) Uma mistura de hélio e oxigênio contém 30% de hélio em volume e ocupa um volume de 4,0 litros sob pressão de 3,0 bar na temperatura de 25°C. Calcule a massa de nitrogênio que deve ser adicionada para que a fração molar do hélio na mistura final seja igual a 0,10. Supondo que o volume e a temperatura permaneçam constantes, qual será a pressão da mistura após a adição de nitrogênio?

2.16) Calcule a massa molar média do ar saturado de vapor de água a 25°C e sob uma pressão de 1 bar. A pressão de vapor da água nessa temperatura é de 23,7 mmHg e o ar seco pode ser considerado como contendo 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio em volume.

2.17) Um volume de 1 m^3 de ar úmido a uma pressão total de 740 mmHg e uma temperatura de 30°C contém vapor de água a uma pressão parcial de 22,0 mmHg. O ar é resfriado, sob pressão constante, até 15°C e parte do vapor de água condensa. A pressão parcial do vapor de água após este processo baixa para 12,7 mmHg. Calcule o volume de ar após o resfriamento e a massa de água condensada.

RESPOSTAS

2.1) 24,788 L

2.2) $8,27 \times 10^{-2}$ m^3

2.3) 6,16 bar

2.4) 0,856

2.5) 50,00 kg

2.6) $1,23 \times 10^{26}$

2.7) 26,77 $kg.m^{-3}$; 2,27 x 10^{26} moléculas.m^{-3}

2.8) 1492 kPa

2.9) 9,71 x 10^{21}

2.10) 26,98 $kg.m^{-3}$

2.11) 8,57 x 10^{-3} $kg.mol^{-1}$

2.12) 30,3 x 10^{-3} $kg.mol^{-1}$; 4,3 bar

2.13) 0,53 e 0,47

2.14) 1,67 L

2.15) 27,10 g; 9,0 bar

2.16) 28,46 $g.mol^{-1}$

2.17) 0,9379 m^3; 9,4104 g

Gases reais. Liqüefação dos gases

Capítulo 3

3.1 COMPORTAMENTO DOS GASES REAIS

Define-se gás *ideal*:

a) termodinamicamente, como um gás cujas variáveis de estado estão relacionadas pela equação

$$PV = nRT \tag{3.1}$$

b) cineticamente, como um gás cujas moléculas são inteiramente livres de forças de atração e de repulsão e possuem apenas energia cinética de translação.

Aos gases reais não se aplicam estes critérios. Não obstante, o conceito de gás ideal mantém a sua utilidade no estudo dos gases reais porque o comportamento destes últimos pode ser interpretado como um *desvio* em relação ao modelo ideal.

A questão que se apresenta é estabelecer, por via cinética ou por via empírica, uma equação de estado para os gases reais.

Para isso, é necessário, antes de tudo, examinar o comportamento dos gases reais, isto é, descrever os seus estados de equilíbrio mediante as variáveis *P, V, T*.

O mais simples é manter constante a temperatura em cada série de experimentos, de modo que os resultados das medidas da pressão e do volume sejam colocados sobre *isotermas*.

1) *Isotermas no plano PV-P*

Na Figura 3.1, estão representados estados de equilíbrio de uma massa de gás carbônico (CO_2) sobre algumas isotermas, mediante as coordenadas *PV-P*, num largo intervalo de pressão (1000 atm).

Em tal diagrama, as isotermas de um gás ideal seriam retas paralelas ao eixo das pressões uma vez que $(PV)_T$ = constante para todas as pressões. Comparando as isotermas do CO_2 com as isotermas ideais, verifica-se o seguinte:

a) em temperaturas inferiores a 500°C, todas as isotermas do CO_2 passam por um mínimo. Nessa região de temperatura, o gás se mostra, a princípio, mais compressível que um gás ideal, à medida que aumenta a pressão, até que, ultrapassada uma certa pressão, esta tendência se inverte e $(PV)_T$ aumenta regularmente, retomando o valor ideal *nRT* e ultrapassando-o. Unindo todos os mínimos, obtém-se uma "curva de mínimos". Procedendo da mesma forma com os pontos em que $(PV)_T$ retoma o valor ideal, tem-se a "curva dos pontos ideais". Abaixo de sua temperatura crítica (31°C) o gás carbônico se liqüefaz quando comprimido. Esta região do diagrama será objeto de estudo especial, posteriormente;

b) na isoterma de 500°C, o mínimo coincide com a origem e o gás se comporta idealmente em apreciável intervalo de pressão. Por isso, se dá a esta isoterma o nome de isoterma de Boyle e a temperatura correspondente denomina-se temperatura de Boyle. Essa é característica e depende da natureza do gás (Tabela 3.1).

TABELA 3.1 – TEMPERATURAS DE BOYLE

Gás	He	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	NH_3
°C	– 254	– 167	50	60	150	218	587

c) em temperaturas superiores à de Boyle, todas as isotermas são ascendentes e monótonas. Nesta região de temperatura, o gás é menos compressível que um gás ideal, em todas as pressões.

Em resumo, a isoterma de Boyle, característica do gás, divide o diagrama em duas regiões: na inferior, todas as isotermas passam por um mínimo; na superior, todas são ascendentes (Figura 3.2).

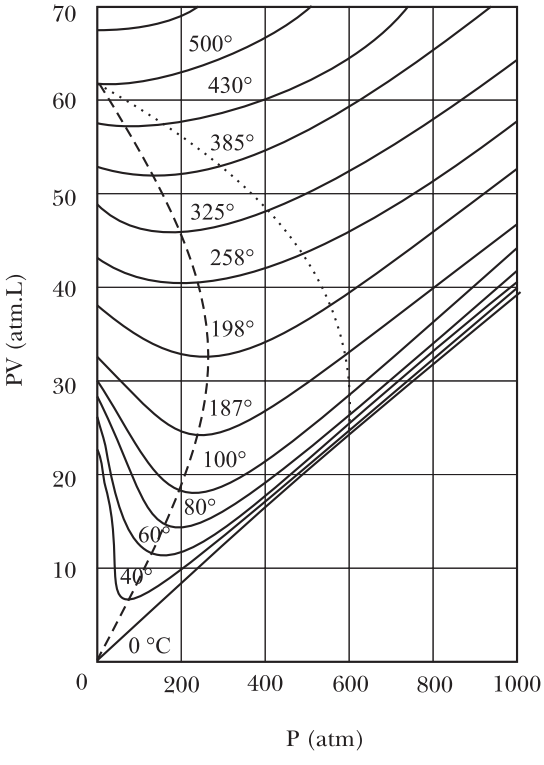


Figura 3.1 – Isotermas do CO_2 num plano *PV-P*

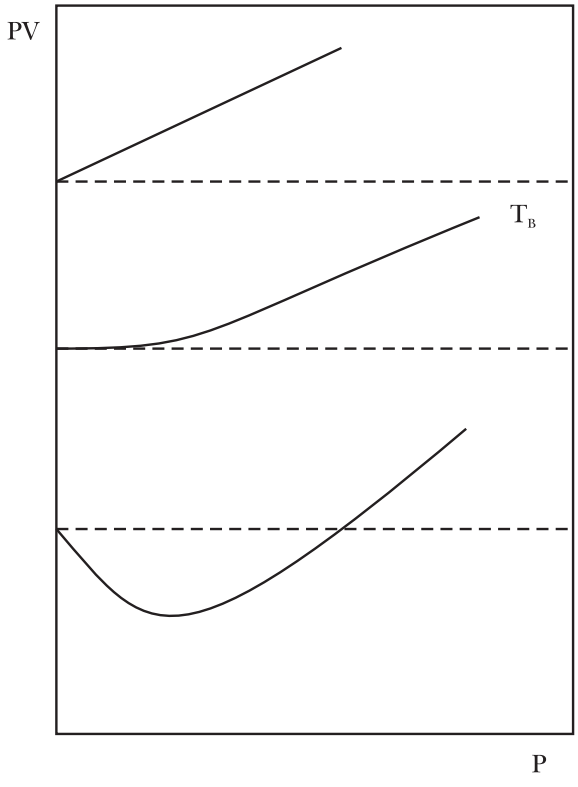


Figura 3.2 – Três isotermas típicas de um gás real num plano *PV-P*

2) *Isotermas no plano z-P*

O desvio do comportamento de um gás real, em relação ao de um gás ideal, pode ser expresso por meio de um fator empírico introduzido na equação de estado dos gases ideais [equação (3.1)], chamado *fator de compressibilidade* (Hougen e Watson):

$$PV = znRT \tag{3.2}$$

Como *nRT* é o valor *ideal* do produto *PV*, o fator de compressibilidade é a razão entre a compressibilidade real e a compressibilidade ideal, em cada estado do gás:

$$z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{(PV)_{ideal}} \tag{3.3}$$

É claro que, para um gás ideal, $z = 1$ em todas as pressões e temperaturas, ao passo que, para um gás real, z é diferente da unidade, sendo $z < 1$ quando o gás for mais compressível e $z > 1$ quando for menos compressível do que um gás ideal nas mesmas condições de pressão e temperatura.

O fator de compressibilidade varia com a pressão e com a temperatura:

$$z\,(P,\,T)$$

mas, quando $P \to 0$, os seus valores convergem para um limite comum, seja qual for a temperatura:

$$\lim_{P\to 0} z(P,T) = 1 \tag{3.4}$$

O diagrama da Figura 3.3 dá a variação do fator de compressibilidade do metano (CH_4), num intervalo de 1000 atm, em três temperaturas distintas.

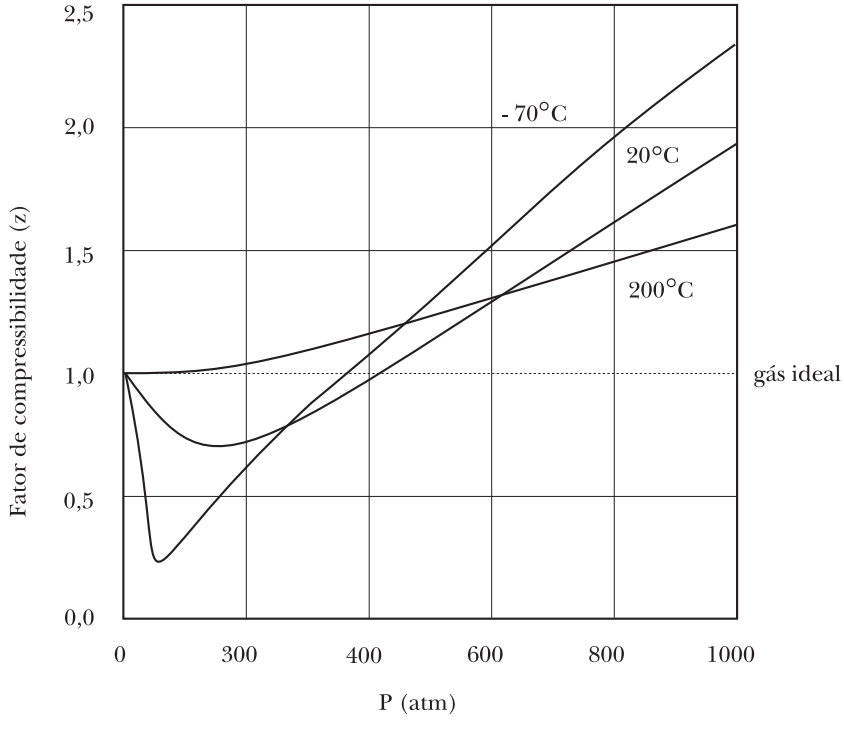


Figura 3.3 – Fatores de compressibilidade do metano

O diagrama da Figura 3.4 refere-se a uma única temperatura (0°C), porém a diferentes gases. Em ambos é fácil identificar as isotermas que estão acima ou abaixo da isoterma de Boyle característica de cada gás.

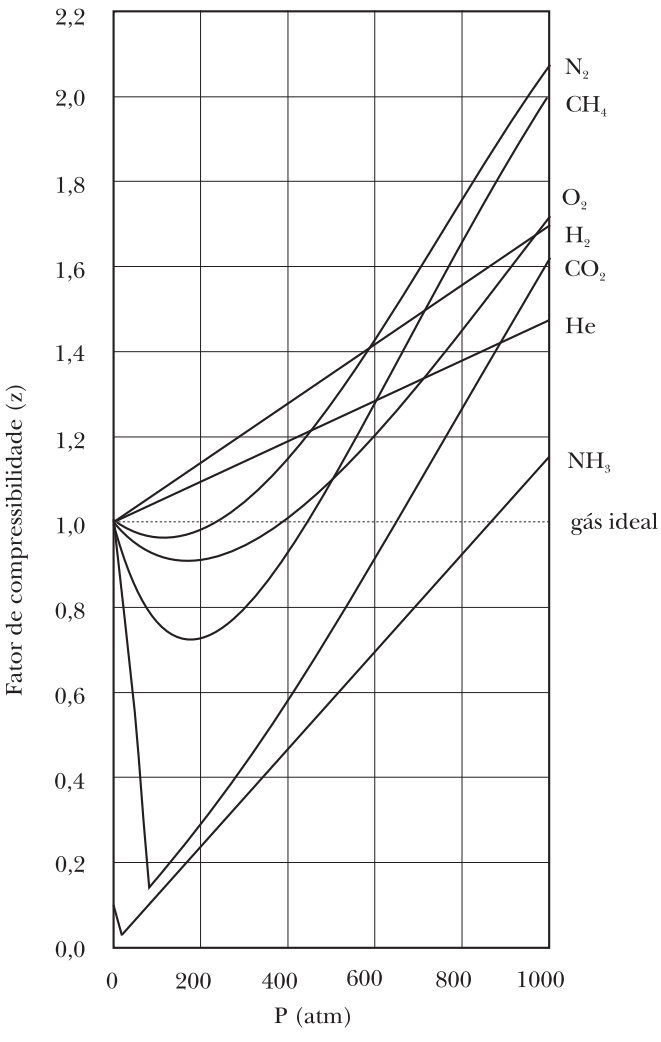


Figura 3.4 – Fatores de compressibilidade de diversos gases a 0°C

3.2 – A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Examinando as isotermas de um gás real, percebe-se o efeito de duas influências simultâneas e opostas, uma tendendo a aumentar a compressibilidade, outra tendendo a diminuí-la, cada qual com predominância em diferentes regiões de temperatura e pressão.

Uma equação de estado dos gases reais deve traduzir estas influências de forma quantitativa. A mais conhecida das equações propostas é a de van der Waals (1873).

Embora essa equação se caracterize pela presença de dois parâmetros empíricos (parâmetros obtidos por via experimental), é possível dar-lhe uma interpretação cinético-molecular bastante satisfatória. Por isso, a equação de van der Waals pode ser considerada como semi-empírica.

Considere-se a equação de estado dos gases ideais na qual nRT é o valor ideal do produto PV:

$$(PV)_{ideal} = nRT \tag{3.5}$$

Num gás real deve-se levar em conta as forças de *repulsão* e de *atração* molecular que atuam simultaneamente numa dada temperatura. Se a pressão real e o volume real de um gás forem "idealizados" mediante correções adequadas poder-se-á manter inalterado o membro direito da equação (3.5), como será exposto.

1) *Correção do volume: o covolume*

Em um gás ideal, não existem forças de repulsão intermolecular e, por isso, as moléculas não possuem volume próprio. Em outras palavras, o volume ocupado por um gás ideal é idêntico ao "volume livre", isto é, ao volume vazio:

$$V_{ideal} = V_{livre} \tag{3.6}$$

Examinando a equação (3.5), vê-se que o volume de um gás ideal, a pressão constante, anula-se quando $T = 0$. Esse não é o caso de um gás real em que as forças de repulsão conferem volume próprio às moléculas, fato que se torna visível quando as moléculas se aglomeram ao liqüefazer-se ou solidificar-se um gás. Por isso, para "idealizar" o volume ocupado por um gás real deve-se excluir o volume ocupado pelas moléculas de modo a ter-se o volume livre ou ideal. A quantidade a subtrair por mol de gás chama-se *covolume* e depende, evidentemente, da natureza do gás.

Para n móis de gás real, tem-se:

$$V_{ideal} = V - nb \tag{3.7}$$

onde b é o covolume.

Se, por enquanto, esta correção for considerada suficiente, tem-se um resultado parcial chamado *equação do covolume*:

$$P\,(V - nb) = nRT \tag{3.8}$$

Percebe-se, em primeiro lugar, que esfriando o gás sob pressão constante até que $T = 0$, tem-se $V - nb = 0$ ou $\overline{V} - b = 0$, significando que o volume molar do gás se reduz ao covolume no zero absoluto.

Em segundo lugar, vê-se que o produto PV, assim como o fator de compressibilidade z deveriam crescer linearmente com a pressão, em todas as isotermas se as únicas forças intermoleculares fossem as de repulsão:

$$PV = nRT + nbP$$

$$z = 1 + \frac{b}{RT} P$$

Tal comportamento é o que se verifica, aproximadamente, nas isotermas superiores à de Boyle. Conclui-se então que, acima desta temperatura, é predominante o efeito das forças de repulsão entre as moléculas de um gás real.

2) *Correção da pressão: a pressão interna*

Considere-se agora o efeito das forças de atração intermolecular sempre existentes num gás real. Essas forças se anulam reciprocamente quando atuam sobre uma molécula situada no interior da massa gasosa, mas não quando atuam junto à parede sólida do recipiente, pois neste último caso, as forças possuem uma resultante dirigida para o interior da massa gasosa (Figura 3.5).

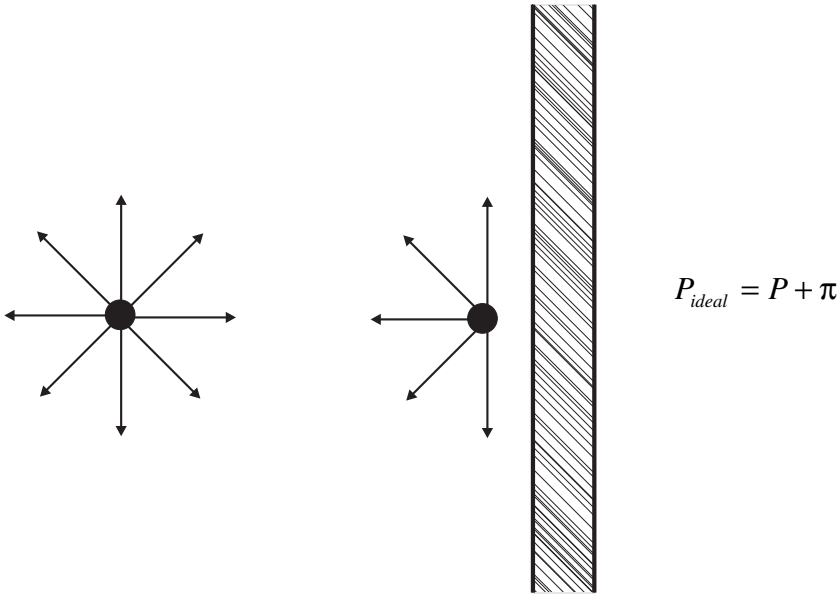


Figura 3.5 – Pressão de coesão

O resultado é uma diminuição do *momentum* transferido às paredes pelas colisões moleculares e, portanto, uma pressão inferior à que o gás exerceria se fosse ideal. A pressão ideal excederia à pressão *P*, manometricamente medida, de uma quantidade chamada *pressão de coesão* ou *pressão interna*:

A pressão de coesão é proporcional ao quadrado da concentração molecular do gás. Uma molécula situada na interface é solicitada para o interior da massa gasosa com uma força que é

proporcional ao número de moléculas por unidade de volume e, ao mesmo tempo, o número de moléculas da interface que sofre tal solicitação é também proporcional à concentração molecular. A pressão interna será expressa por:

$$\pi = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

o que dá, para a pressão ideal,

$$P_{ideal} = P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{3.9}$$

Nessas condições, o produto da pressão idealizada [equação (3.9)] pelo volume idealizado [equação (3.7)] será:

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT \tag{3.10}$$

Esta é a equação de van der Waals que se reduz, no caso de um mol, a

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \tag{3.11}$$

Como se vê, os parâmetros a e b estão relacionados, respectivamente, com as forças de atração e de repulsão molecular. Essas forças são simultâneas e, conforme a predominância de uma ou de outra, a compressibilidade do gás é maior ou menor que a de um gás ideal.

Um exame da equação (3.11) mostra que a equação dos gases ideais é o caso limite da equação de van der Waals. Realmente, a pequenas pressões, o volume molar $\overline{V}$ do gás se torna tão grande em relação ao covolume b que $(\overline{V} - b) \approx \overline{V}$. Pela mesma razão $a / \overline{V}^2 \approx 0$ e a equação se reduz a $P\overline{V} = RT$.

3.3 – COVOLUME E VOLUME MOLECULAR

Covolume e volume molecular estão relacionados entre si e o conhecimento do primeiro permite calcular o segundo.

Sejam duas moléculas cujos centros se encontram à menor distância de aproximação permitida pelas forças de repulsão. Essa distância, σ, é o diâmetro efetivo das moléculas consideradas como esferas perfeitas (Figura 3.6)

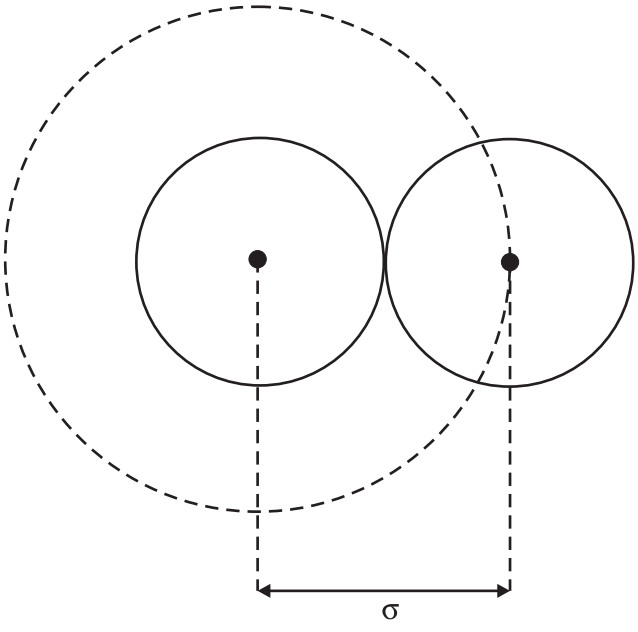


Figura 3.6 – Volume excluído por um par de moléculas

O volume, no interior do qual os centros das duas moléculas não podem se movimentar devido à recíproca impenetrabilidade, é uma esfera representada pela linha tracejada cujo raio é o diâmetro molecular efetivo σ. Esse volume, igual a $4/3(\pi\sigma^3)$, é o *volume excluído* por um par de moléculas, de modo que o volume excluído por uma molécula será $2/3(\pi\sigma^3)$.

Mas o covolume é o volume excluído por um mol de moléculas

$$b = \overline{N}\frac{2}{3}\pi\sigma^3 = \overline{N}\frac{2}{3}\pi(2r)^3 = \overline{N}\frac{16}{3}\pi\, r^3 \tag{3.12}$$

$$b = 4\overline{N}\frac{4}{3}\pi\, r^3 = 4\overline{N}v \tag{3.13}$$

Conclui-se que o covolume (volume excluído por mol) é igual a quatro vezes o volume próprio de um mol de moléculas.

A relação (3.12) permite calcular o diâmetro das moléculas de um gás em função do covolume:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{b}{\overline{N}\pi}} \tag{3.14}$$

3.4 – AS CONSTANTES DE VAN DER WAALS

As constantes de van der Waals podem ser determinadas:

a) substituindo valores experimentais de V, P e T na equação de van der Waals e resolvendo as equações simultâneas assim obtidas para a e b;

b) por meio do efeito Joule-Thomson;

c) mais freqüentemente, as constantes a e b são calculadas em função das constantes críticas do gás (seção 3.12).

Deve-se ter cuidado, ao empregar a equação de van der Waals, para que haja homogeneidade entre as unidades utilizadas na medida do volume e da pressão com as unidades em que são expressas as constantes a e b.

É evidente que a correção da pressão é uma pressão e a correção do volume é um volume. Resulta daí a dimensão das constantes a e b:

$$a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \text{pressão}; \qquad |\, a \,| = \text{pressão x volume}^2 \text{ x mol}^{-2}$$

$$nb = \text{volume}; \qquad |\, b \,| = \text{volume x mol}^{-1}$$

Se a pressão do gás for expressa em atmosferas e o volume em litros, as constantes deverão ser expressas nessas mesmas unidades:

$$|\, a \,| = \text{atm.L}^2\text{mol}^{-2}$$

$$|\, b \,| = \text{L.mol}^{-1}$$

TABELA 3.2 – CONSTANTES DE VAN DER WAALS

Gás	a atm.L^{2}mol^{-2}	b L.mol^{-1}	Gás	a atm.L^{2}mol^{-2}	b L.mol^{-1}
He	0,03412	0,02370	CH_4	2,253	0,04278
H_2	0,2444	0,02661	NO_2	5,284	0,04424
NO	1,340	0,02789	Cl_2	6,493	0,05622
H_2O	5,464	0,03049	C_2H_6	5,489	0,06380
O_2	1,360	0,03183	C_3H_8	8,664	0,08445
N_2	1,390	0,03913	C_4H_{10} (iso)	12,87	0,01142
CO	1,485	0,03985	C_4H_{10} (n)	14,47	0,1226
CO_2	3,592	0,04267	C_5H_{12} (n)	19,01	0,1460

A Tabela 3.2 dá o valor das constantes de van der Waals de alguns gases. Como a constante a está relacionada com as forças de atração molecular, valores elevados desta constante caracterizam gases de fácil liqüefação.

3.5 – VERIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

As constantes de van der Waals podem ser escolhidas de modo que a equação reproduza com fidelidade o comportamento P, V, T de um gás real, num certo intervalo de pressão e temperatura, mas fora desta região a correspondência será apenas aproximada.

Uma identidade perfeita entre as isotermas experimentais e as isotermas de van der Waals só seria possível mediante variação adequada das grandezas a e b em função da pressão e da temperatura.

Apesar dessas limitações, o uso da equação de van der Waals permite operar com exatidão muito maior do que faculta a equação dos gases ideais, conforme se verifica pelo exame dos dados comparativos da Tabela 3.3.

De toda a forma, é conveniente definir *gás de van der Waals* como um gás cujo comportamento se enquadra perfeitamente na equação de van der Waals em todo o domínio das variáveis T e P, da mesma forma como foi definido gás ideal por intermédio da equação $PV = nRT$.

TABELA 3.3 – COMPARAÇÃO ENTRE A EQUAÇÃO DE ESTADO DOS GASES IDEAIS E A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS APLICADAS AO CO_2 A 100°C

P (atm) medido	P (atm) ideal	Desvio %	P (atm) van der Waals	Desvio %
50	57	+ 14,0	49,5	– 1,0
75	92,3	+ 17,3	73,3	– 2,3
100	135,5	+ 33,5	95,8	– 4,2

3.6 – OUTRAS EQUAÇÕES DE ESTADO

Além da equação de van der Waals, outras equações semi-empíricas com dois parâmetros podem ser mencionadas: a equação de Berthelot (1898), a de Dieterici (1899) e a de Redlich e Kwong (1949). As quatro são formuladas a seguir, para comparação, todas referidas a um mol:

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \qquad (3.11)$$

$$\left(P + \frac{a}{T\overline{V}^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \tag{3.15}$$

$$Pe^{a/RT\overline{V}}(\overline{V} - b) = RT \tag{3.16}$$

$$\left(P + \frac{a}{T^{1/2}\overline{V}(\overline{V} - b)}\right)(\overline{V} - b) = RT \tag{3.17}$$

Como RT é o valor ideal de $P\overline{V}$, os dois fatores do primeiro membro destas equações representam, respectivamente, a "pressão idealizada" e o "volume idealizado". As constantes a e b dependem da natureza do gás e são distintas em cada equação.

A equação de Berthelot (3.15) dá resultados muito exatos na região de pressões moderadas. A de Dieterici (3.16) é recomendada para a região próxima à crítica; a de Redlich e Kwong (3.17) dá resultados mais concordantes com os dados experimentais que as de van der Waals e Dieterici em amplos intervalos de pressão e temperatura.

A equação de estado mais geral é a equação virial proposta por Kammerlingh Onnes (1901), na qual o produto $P\overline{V}$ é expresso por uma série de potências crescentes da pressão ou da concentração do gás. No primeiro caso, tem-se a equação virial de pressão, isto é,

$$P\overline{V} = A + BP + CP^2 + DP^3 + \ldots \tag{3.18}$$

O coeficiente A é igual a RT, pois quando $P \to 0$, $P\overline{V} = RT$. Os demais coeficientes $B, C, D,\ldots$ são chamados de 2º, 3º, 4º,... coeficientes viriais. Eles dependem não só da natureza do gás, mas também da temperatura. Cada um dos termos sucessivos da equação virial representa uma correção sobre o valor ideal de $P\overline{V}$, proveniente das forças intermoleculares, razão do nome "virial" dado à equação (*vis, vis* = força). A importância teórica da equação virial é que os seus coeficientes podem ser calculados por intermédio da Termodinâmica Estatística pela consideração das interações moleculares.

TABELA 3.4 – COEFICIENTES VIRIAIS DO N_2 (P EM atm E V EM LITROS)

t °C	RT	B x 10^2	C x 10^5	D x 10^8	E x 10^{11}
– 50	18,312	– 2,8790	14,980	– 14,470	4,657
0	22,414	– 1,0515	8,626	– 6,910	1,704
100	30,619	0,6662	4,411	– 3,534	0,9687
200	38,824	1,4763	2,775	– 2,379	0,7600

À medida que aumenta a pressão, se faz sentir a influência dos sucessivos coeficientes viriais na ordem em que aparecem na equação. O coeficiente B é negativo a baixas temperaturas, anula-se na temperatura de Boyle e assume valores positivos crescentes a temperaturas superiores (Tabela 3.4).

Na equação virial do volume, o produto PV é dado em função de potências crescentes da concentração ou da densidade do gás. A concentração pode ser expressa em móis por litro (n/V) e, para um mol,

$$P\overline{V} = A + B'\frac{1}{\overline{V}} + C'\frac{1}{\overline{V}^2} + D'\frac{1}{\overline{V}^3} + \ldots \tag{3.19}$$

onde $A = RT$ enquanto B', C',D',... são coeficientes viriais que dependem, como B, C, D,... da natureza do gás e da temperatura.

Numa equação virial, pode-se tomar tantos termos do desenvolvimento em série quantos forem necessários para reproduzir o comportamento do gás.

As equações de van der Waals, Berthelot, Dieterici e Redlich-Kwong podem ser postas sob forma virial. Considere-se a equação de van der Waals (3.11) sob a forma

$$P\overline{V} = RT + bP - \frac{a}{\overline{V}} + \frac{ab}{\overline{V}^2} \tag{3.20}$$

Com certa aproximação, pode-se dar a esta equação um desenvolvimento em série, limitado ao 3º coeficiente virial. Para tanto, basta substituir $\overline{V}$ por RT/P (nos termos da equação dos gases ideais), de modo a exprimir $P\overline{V}$ em função de P como variável independente. O resultado será:

$$P\overline{V} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \left(\frac{ab}{R^2T^2}\right)P^2 \tag{3.21}$$

Uma das melhores equações empíricas é a que foi proposta por Beattie e Bridgeman (1927):

$$P = \frac{R'T(\overline{V} + B)}{\overline{V}^2} - \frac{A}{\overline{V}^2} \tag{3.22}$$

Trata-se de uma equação de van der Waals generalizada, cujos parâmetros A, B, R' são funções do volume molar (ou da pressão) e da temperatura:

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{\overline{V}}\right)$$

$$B = B_0\left(1 - \frac{b}{\overline{V}}\right)$$

$$R' = R\left(1 - \frac{c}{\overline{V}T^3}\right)$$

A equação contém, portanto, cinco constantes empíricas (A_0, B_0, a, b, c) que só dependem da natureza do gás. Ela reproduz os dados experimentais com um desvio inferior a 0,5% num largo intervalo de pressão e temperatura, incluindo a região crítica.

3.7 – COEFICIENTES TÉRMICOS DE UM GÁS DE VAN DER WAALS

Sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \tag{1.58}$$

ou

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} \tag{3.23}$$

Por outro lado, a equação de van der Waals (3.11) pode ser posta sob a forma:

$$P = \frac{RT}{\overline{V}-b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \tag{3.24}$$

e dela se obtém:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\overline{V}-b} \tag{3.25}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(\overline{V}-b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3} \tag{3.26}$$

Considerando a equação (3.23), resulta o coeficiente de dilatação de um gás de van der Waals:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R\overline{V}^2(\overline{V}-b)}{RT\overline{V}^3 - 2a(\overline{V}-b)^2} \tag{3.27}$$

Para o coeficiente de compressibilidade, tem-se, da equação (3.26),

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}^2(\overline{V}-b)^2}{RT\overline{V}^3 - 2a(\overline{V}-b)^2} \tag{3.28}$$

O coeficiente de tensão é dado pela equação (3.25)

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\overline{V}-b} \tag{3.29}$$

3.8 – EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS PARA PRESSÕES MODERADAS. TEMPERATURA DE BOYLE

A pressões *moderadas*, a equação de van der Waals sob forma virial (3.21) reduz-se a dois termos, ou seja,

$$P\overline{V} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P \tag{3.30}$$

Nessas condições, o produto PV é uma função linear da pressão P numa dada temperatura. É o que se verifica pelo exame das isotermas da Figura 3.1, cujo segmento inicial é retilíneo. Três casos podem ser considerados conforme o valor do 2º coeficiente virial:

a) a temperaturas suficientemente altas, para que se tenha $b - a/RT > 0$, as isotermas são ascendentes;

b) a temperaturas suficientemente baixas, para que resulte $b - a/RT < 0$, as isotermas são descendentes;

c) na única temperatura em que $b - a/RT = 0$, a isoterma é horizontal e se chama isoterma de Boyle.

Esta última condição dá a temperatura de Boyle de um gás de van der Waals, ou seja,

$$T_B = \frac{a}{Rb} \tag{3.31}$$

A temperatura de Boyle, tal como as constantes a e b, depende, pois, da natureza do gás.

3.9 – LIQÜEFAÇÃO DOS GASES. O ESTADO CRÍTICO

Estudos sistemáticos sobre a liqüefação dos gases só tiveram início em 1823 quando Faraday descreveu a liqüefação de alguns gases como SO_2, NH_3, HCl, H_2S e CO_2.

Naquela época, as temperaturas mais baixas conseguidas foram as das misturas gelo e sal. Thilorier obteve quantidades apreciáveis de CO_2 líquido, cuja vaporização parcial baixa a temperatura a ponto de solidificar-se a –78°C. Misturando-se CO_2 sólido (gelo seco) com éter, Thilorier (1835) obteve uma temperatura de –110°C e, com este recurso, Faraday conseguiu liqüefazer outros gases como C_2H_4, PH_3, SiF_4, BF_3 e até mesmo solidificar alguns de fácil liqüefação.

Entretanto, apesar da baixa temperatura obtida, certos gases como H_2, O_2, N_2, NO, CO e CH_4 resistiam à liqüefação por maiores que fossem as pressões aplicadas. Natterer (1844) conseguiu construir uma bomba capaz de produzir pressões de 3000 atm, mas suas tentativas de liqüefazer os citados gases falharam. Por isso, a opinião dominante até a metade do século passado era a de que certos gases, que eram chamados *permanentes*, não podiam ser liqüefeitos.

O trabalho sistemático de Andrews (1869) sobre a liqüefação do gás carbônico revelou a existência de uma temperatura crítica, característica de cada gás, acima da qual a liqüefação se torna impossível por maiores que sejam as pressões aplicadas. Ficava assim demonstrada a necessidade de se conseguir temperaturas ainda mais baixas para liqüefazer os chamados gases permanentes. Em 1895, von Linde conseguiu liqüefazer o ar por meio do efeito Joule-Thomson. Dispondo-se, assim, de temperaturas mais baixas, todos os gases foram liqüefeitos. Mesmo o He, cuja temperatura crítica é 5,2 K, foi liqüefeito por Kammerlingh Onnes no laboratório criogênico de Leyden (1908).

Os resultados das experiências clássicas de Andrews com o gás carbônico são apresentados na Figura 3.7. As isotermas traçadas no plano *P-V* representam os estados de um mol de CO_2 em diversas temperaturas (Figura 3.8).

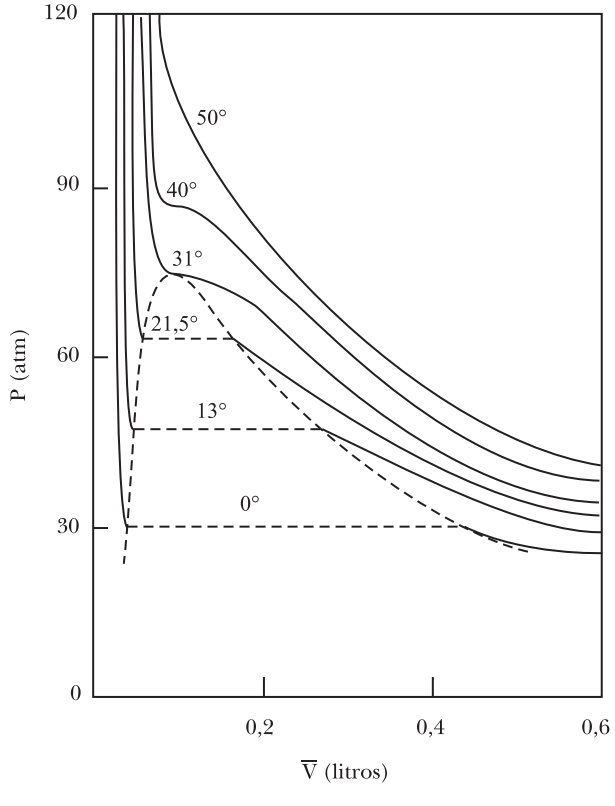


Figura 3.7 – Isotermas do CO_2 num plano *P-V*

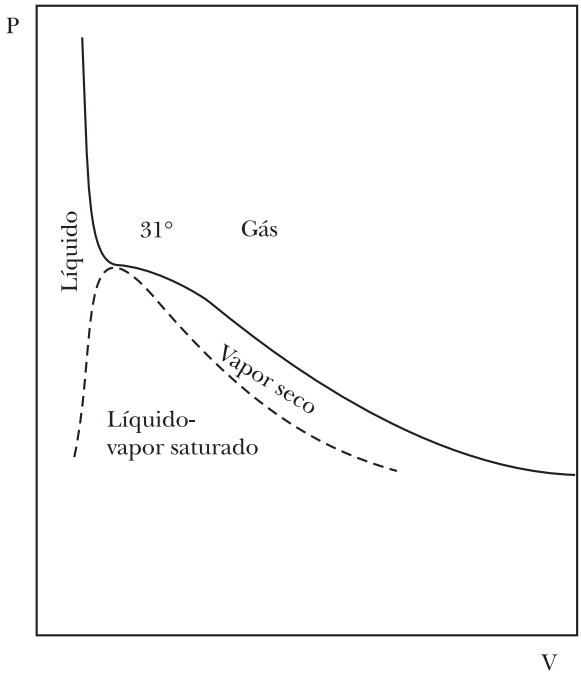


Figura 3.8 – Regiões do diagrama *P-V* do CO_2

O comportamento de um gás ideal seria expresso, em tal diagrama, sob a forma de hipérboles equiláteras. É o que se verifica, aproximadamente, com o CO_2 na temperatura de 50°C ou em temperaturas superiores.

Examinando a isoterma de 13°C (Figura 3.9) e partindo do estado *A*, observa-se que a redução de volume produz um aumento de pressão até que, atingida a pressão correspondente ao ponto *B*, aparecem gotas de líquido no cilindro. Novas reduções de volume não provocam variação da pressão, que permanece inalterada enquanto aumenta a fração de CO_2 sob forma líquida, na mesma proporção em que diminui a fração de CO_2 sob forma gasosa. No ponto *C*, toda a substância se encontra no estado líquido e uma posterior redução de volume só é conseguida à custa de enorme aumento de pressão devido ao pequeno coeficiente de compressibilidade dos líquidos (segmento *CD*).

A isoterma considerada apresenta, portanto, dois pontos de descontinuidade (*B* e *C*) entre os quais duas fases de densidades completamente distintas se encontram em equilíbrio, em uma mesma temperatura e pressão inalterável que é chamada *pressão de vapor do líquido* ou *pressão de saturação do vapor*. Ela fica determinada exclusivamente pela temperatura e é independente das quantidades de líquido e de vapor em equilíbrio.

Os volumes ocupados por um mol da substância, sob forma gasosa e sob forma líquida, na mesma temperatura e sob a pressão de vapor correspondente, chamam-se, respectivamente, o volume ortobárico do vapor, $V^{(g)}$, e o volume ortobárico do líquido, $V^{(l)}$. Esses volumes correspondem aos pontos *B* e *C* do patamar de pressão. As densidades correspondentes, $\rho^{(g)}$ e $\rho^{(l)}$, são chamadas densidades ortobáricas do vapor e do líquido.

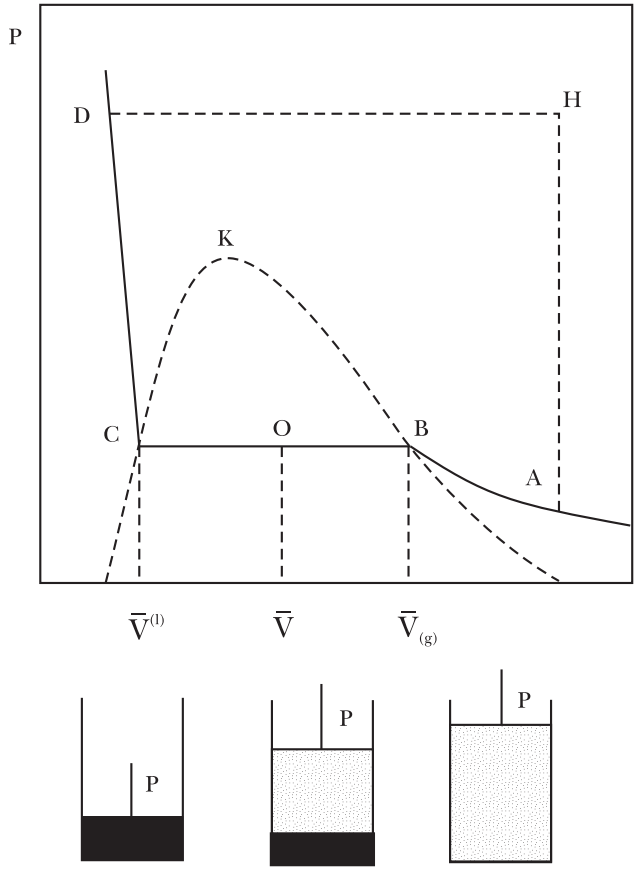


Figura 3.9 – Isoterma do CO_2 a 13°C num plano *P-V*

Qualquer ponto *O* situado na linha de junção *BC* representa o volume do sistema global fracionado entre o volume do gás e o volume do líquido. Pode-se então escrever:

$$x^{(g)} + x^{(l)} = 1$$

$$\overline{V} = x^{(g)}\overline{V}^{(g)} + x^{(l)}\overline{V}^{(l)}$$

Demonstra-se, além disso, que

$$\frac{x^{(g)}}{x^{(l)}} = \frac{OC}{OB}; \qquad x^{(g)}OB = x^{(l)}OC \tag{3.32}$$

Esta proporção é conhecida como *regra da alavanca* devido à analogia com uma alavanca cujo ponto de apoio estaria em *O*, com pesos em *B* e *C* iguais às frações molares $x^{(g)}$ e $x^{(l)}$, respectivamente.

A isoterma de 21,5°C é semelhante à descrita, mas a pressão de saturação é mais elevada e o patamar de pressão é mais curto. Isto significa que a densidade ortobárica do vapor é maior e a do líquido é menor que a 13°C e, portanto, mais próximas entre si. À medida que aumenta a temperatura, o patamar de pressão vai se encurtando e as densidades ortobáricas das duas fases vão se aproximando até que, a 31°C, as densidades das duas fases em equilíbrio se confundem e o patamar se reduz a um ponto chamado ponto crítico, *K*. Nessa temperatura, a transformação do gás em líquido é contínua, não se percebendo qualquer superfície de separação (menisco) entre as duas fases.

Acima de 31°C, Andrews não conseguiu liqüefazer o CO_2 mesmo aplicando pressões de 300 a 400 atm, enquanto logo abaixo de 31°C, era suficiente uma pressão de 73 atm.

Comportamento semelhante apresentam todos os gases, variando apenas esta temperatura limite, chamada temperatura crítica, que é característica de cada gás e extremamente baixa para aqueles que eram considerados permanentes.

Temperatura crítica de um gás é a temperatura acima da qual não é possível liqüefazê-lo; a isoterma correspondente a esta temperatura chama-se isoterma crítica. *Pressão crítica* é a pressão necessária para liqüefazer o gás na temperatura crítica. *Volume crítico* é o volume de um mol de fluido na temperatura e pressão críticas. Esses três parâmetros definem um ponto sobre a isoterma crítica, chamado *ponto crítico*, e o estado que ele representa é o estado crítico da substância. O ponto crítico é um ponto de inflexão da isoterma crítica e a tangente à isoterma, neste ponto, é horizontal.

Dá-se o nome de *vapor* ao gás que pode ser liqüefeito por simples compressão, ou seja, ao gás cujo estado está situado abaixo da isoterma crítica. O vapor é chamado *seco* quando se encontra sob uma pressão inferior à pressão de saturação característica da temperatura considerada e é chamado de vapor *saturado* ou vapor *úmido* quando se encontra sob a pressão de saturação e, portanto, em equilíbrio com o líquido.

Unindo todos os pontos de liqüefação inicial e os de liqüefação final, obtém-se uma curva em forma de cúpula, chamada *curva de saturação*, que encerra a região heterogênea do diagrama, isto é, a zona em que líquido e vapor coexistem em equilíbrio. A isoterma crítica e a curva de saturação dividem o diagrama em quatro áreas cujos pontos representam estados do gás, do vapor, do líquido e os equilíbrios heterogêneos líquido-vapor (Figura 3.8).

3.10 – DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CRÍTICAS. LEI DO DIÂMETRO RETILÍNEO

Experiência como as de Andrews permitem determinar as constantes críticas de um gás. No caso de substâncias cuja temperatura crítica se encontra próxima ou acima da temperatura ambiente, a determinação das constantes críticas é bastante simples e se baseia na identidade das densidades do líquido e do vapor no ponto crítico. Atingida a temperatura crítica, desaparece a superfície de separação (menisco) entre as duas fases, o que se pode constatar visualmente se a substância estiver encerrada em um bulbo de paredes transparentes.

O dispositivo representado na Figura 3.10, semelhante ao usado por Cagniard de la Tour (1822), permite observar simultaneamente a temperatura e a pressão críticas de um fluido. Faz-se variar a temperatura por meio de uma manga de aquecimento, ao mesmo tempo em que se

mede a pressão por meio de um manômetro de mercúrio. Os valores críticos T_c e P_c são obtidos no momento em que desaparece a interface.

A maneira mais simples de determinar o volume crítico baseia-se na regra descoberta por Cailletet e Mathias (1886), chamada lei do diâmetro retilíneo. Essa lei estabelece que a densidade ortobárica média, isto é, a média das densidades ortobáricas do líquido e do vapor, é uma função linear da temperatura,

$$\langle \rho \rangle = \frac{\rho^{(l)} + \rho^{(v)}}{2} = A + Bt \tag{3.33}$$

onde A e B são constantes que só dependem da natureza da substância. A Figura 3.11 refere-se ao n-pentano: os pontos sobre AK dão as densidades ortobáricas do vapor e os pontos sobre BK dão as densidades ortobáricas do líquido, a diversas temperaturas, enquanto as densidades médias se dispõem sobre uma reta CK.

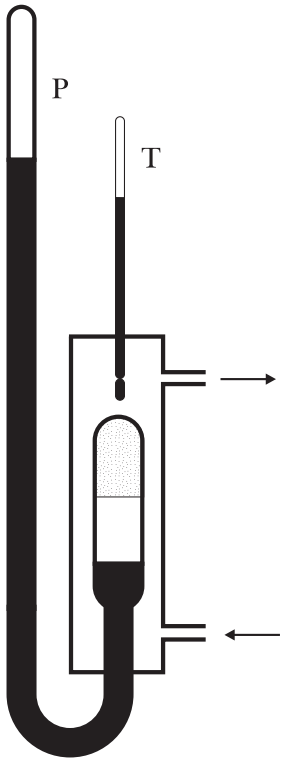


Figura 3.10 – Observação da temperatura e da pressão críticas

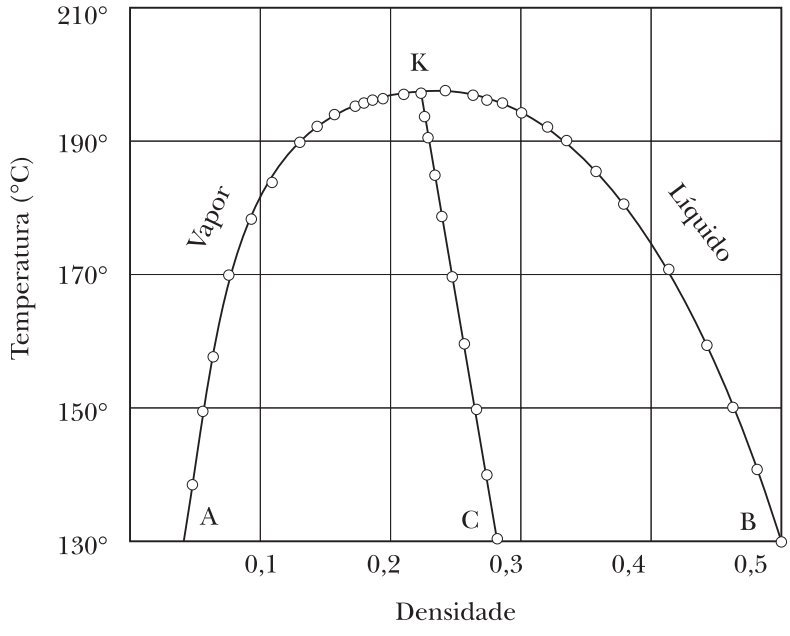


Figura 3.11 – Densidades ortobáricas e diâmetro retilíneo do n-pentano

TABELA 3.5 – CONSTANTES CRÍTICAS, TEMPERATURAS DE FUSÃO E DE EBULIÇÃO

Gás	T_f (K)	T_e (K)	T_c (K)	T_c/T	P (bar)	V (dm^3/mol)	P_cV_c/RT_c
He	0,9	4,2	5,3	0,79	2,29	0,0578	0,300
H_2	14,0	20,4	33,3	0,68	12,97	0,0650	0,304
Ne	24,5	27,2	44,5	0,61	26,24	0,0417	0,296
Ar	83,9	87,4	151,0	0,58	48,62	0,0752	0,291
Xe	133,0	164,1	289,8	0,57	58,64	0,1202	0,293
N_2	63,2	77,3	126,1	0,61	33,94	0,0901	0,292
O_2	54,7	90,1	154,4	0,58	50,35	0,0744	0,292
CH_4	89,1	11,7	190,7	0,59	46,40	0,0990	0,290
CO_2	–	194,6	304,2	0,64	73,75	0,0942	0,274
H_2O	273,1	373,1	647,3	0,58	220,53	0,0566	0,232
NH_3	195,4	239,7	405,5	0,59	113,66	0,0720	0,243
CH_3OH	175,4	337,9	513,2	0,66	79,69	0,118	0,220
CH_3Cl	175,5	249,7	416,3	0,60	66,66	0,148	0,285
C_2H_5Cl	134,2	285,9	460,4	0,62	52,68	0,196	0,269

Conhecida a temperatura crítica, obtém-se o valor da densidade ortobárica média no ponto crítico, seja por extrapolação gráfica, seja fazendo uso da equação (3.33). Essa densidade é a própria densidade crítica que dá o volume crítico.

As determinações das densidades ortobáricas do líquido e do vapor são conseguidas da seguinte forma: determinada massa conhecida do líquido é introduzida em um tubo; expulsa-se o ar por ebulição e sela-se o tubo. O tubo é aquecido na temperatura desejada, ficando a massa da substância dividida entre as fases líquido e vapor, cujos volumes podem ser medidos se o tubo for graduado. Tem-se, então,

$$m = V^{(l)}\rho^{(l)} + V^{(g)}\rho^{(g)} \tag{3.34}$$

A experiência é repetida, na mesma temperatura, com outra massa de substância. Das duas equações assim obtidas se tiram as densidades ortobáricas na temperatura considerada.

Na Tabela 3.5 encontram-se os valores das constantes críticas de algumas substâncias.

3.11 – ISOTERMAS DE VAN DER WAALS ABAIXO DO PONTO CRÍTICO. CONTINUIDADE DE ESTADO

A teoria cinético-molecular reconhece apenas duas classes de fluidos:

a) fluidos ideais, que se caracterizam pela ausência de forças intermoleculares e que obedecem à equação

$$PV = nRT \tag{3.1}$$

b) fluidos reais, nos quais atuam forças intermoleculares (atração e repulsão) e que obedecem à equação de van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \tag{3.11}$$

A teoria não prevê qualquer diferença de natureza estrutural entre gases reais e líquidos, devendo a equação de van der Waals aplicar-se a ambos os estados e a todos os estados intermediários. Está implícita na equação de van der Waals a idéia que a transição de gás a líquido é um processo contínuo durante o qual o volume livre $\overline{V} - b$ vai decrescendo ao passo que vai crescendo a pressão de coesão $a/\overline{V}^2$, à medida que $\overline{V}$ diminui. A equação de van der Waals

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}$$

dá lugar a isotermas contínuas quando, em cada temperatura T, são calculados os valores da função P correspondentes aos valores arbitrários atribuídos à variável $\overline{V}$.

A Figura 3.12 mostra algumas isotermas do CO_2 assim construídas. Se forem comparadas estas isotermas de van der Waals com as isotermas experimentais do CO_2 (Figura 3.7), nota-se que

acima da temperatura crítica existe apreciável concordância entre elas. Na região heterogênea, enquanto as isotermas experimentais apresentam dois pontos de descontinuidade, as isotermas de van der Waals são contínuas e de forma sigmóide (Figura 3.13), o que significa que, nesta região de temperatura, cada isoterma de van der Waals passa por um máximo e por um mínimo.

Este comportamento analítico das isotermas de van der Waals se explica por ser a equação de van der Waals cúbica em relação ao volume. A equação (3.11) pode ser escrita sob a forma:

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} - RT = 0 \tag{3.35}$$

Multiplicando por $\bar{V}^2$ e dividindo por P,

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \tag{3.36}$$

ou, alternativamente,

$$(\bar{V} - \bar{V}_1)(\bar{V} - \bar{V}_2)(\bar{V} - \bar{V}_3) = 0 \tag{3.37}$$

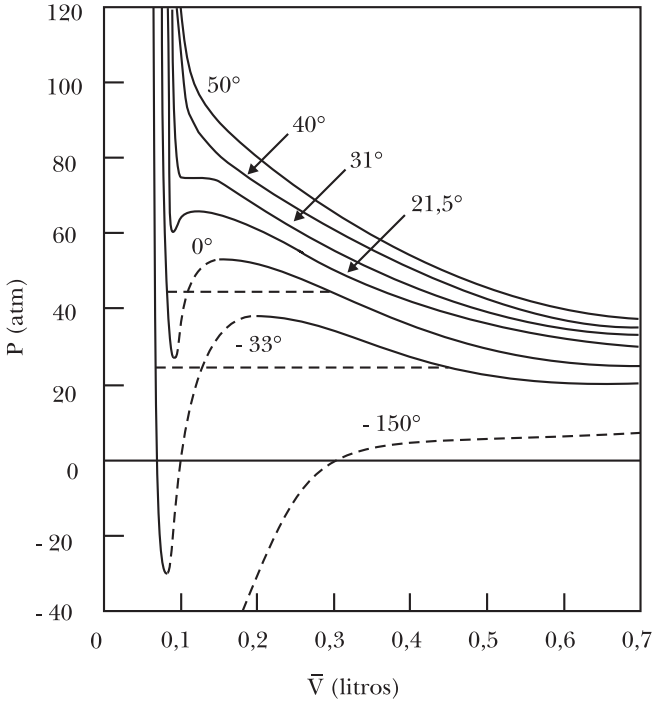


Figura 3.12 – Isotermas de van der Waals para o CO_2

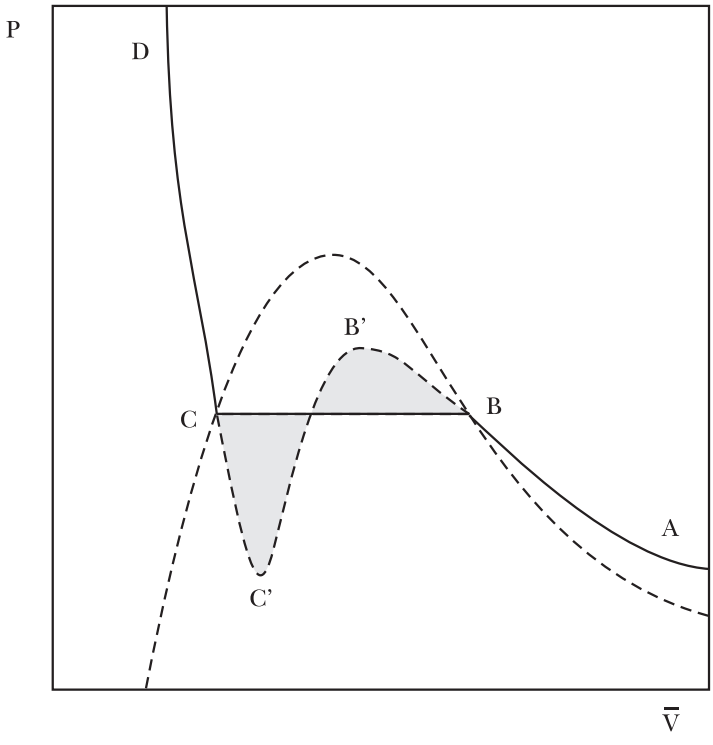


Figura 3.13 – Continuidade de estado

As três raízes $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, $\overline{V}_3$ da equação (3.36) ou da (3.37) correspondem a valores de $\overline{V}$ de acordo com a equação de van der Waals, quando T e P são especificados.

Essas raízes podem ser todas reais ou apenas uma real e as outras duas imaginárias, dependendo do domínio das variáveis T e P. Geometricamente, isto significa que uma isóbara (P = constante) determinará sobre uma isoterma (T = constante) três pontos ou apenas um ponto de interseção. Examinando o diagrama (3.12), vê-se que o primeiro caso se verifica a temperaturas inferiores à crítica, o que explica a porção de forma sigmóide das isotermas nesta região, enquanto o segundo caso se verifica a temperaturas superiores à crítica.

À medida que o ponto crítico é aproximado, as três raízes reais se aproximam e tornam-se idênticas na temperatura crítica:

$$\overline{V}_1 = \overline{V}_2 = \overline{V}_3 = \overline{V}_c$$

A equação (3.37) dá, então,

$$(\overline{V} - \overline{V}_3) = 0$$

ou

$$\overline{V}^3 - 3\overline{V}_c\,\overline{V}^2 - 3\overline{V}_c^2\,\overline{V} + \overline{V}_c^3 = 0 \qquad (3.38)$$

Na Figura 3.13, compara-se uma isoterma de van der Waals com uma isoterma experimental, abaixo do ponto crítico. Não obstante a discordância entre ambas, na região heterogênea, os segmentos *BB´* e *CC´* da isoterma de van der Waals representam estados *metaestáveis* que se podem realizar experimentalmente.

Acontece que, se o vapor for comprimido em um recipiente perfeitamente limpo e polido, a pressão de saturação pode ser ultrapassada ao longo de *BB´* sem que haja liqüefação: é o fenômeno conhecido como *supersaturação*. Analogamente, reduzindo a pressão sobre um líquido puro completamente livre de ar dissolvido, é possível realizar os estados da curva *CC´* ainda que haja tendência de vaporização instantânea e quase explosiva: é o fenômeno chamado de *superaquecimento* ou supercondensação.

A perturbação de um sistema em equilíbrio metaestável produz ruptura em duas fases e sua reversão à isoterma linear correspondente ao equilíbrio estável na mesma temperatura.

Todavia, os estados correspondentes ao trecho *B´C´* da isoterma são instáveis e não podem ser realizados experimentalmente: é que nesta porção da isoterma a diminuição da pressão produziria diminuição de volume, isto é, $(\partial P/\partial V)_T > 0$.

Outra propriedade interessante da isoterma de van der Waals foi revelada por Maxwell (1875): por razões de natureza termodinâmica, a horizontal *BC* deve cortar a curva *BB´C´C* de forma que sejam idênticas as áreas acima e abaixo de *BC*.

Experimentalmente, a transição *isotérmica* e *contínua* de gás a líquido só é possível na temperatura crítica. Entretanto, de maneira não isotérmica, a transição contínua é realizável, contornando a zona heterogênea (Figura 3.9). Partindo do vapor *A*, chega-se ao líquido *D*, na mesma isoterma inferior à crítica mediante uma transformação isométrica *AH* e uma transformação isobárica *HD*.

- Durante a transformação isométrica *AH*, o gás é aquecido, o que produz aumento de pressão.
- Durante a transformação isobárica *HD*, o gás é esfriado, o que produz diminuição de volume ou aumento da densidade até que o fluido se encontre inteiramente líquido em *D*, sem que tenha ocorrido separação de fases em qualquer momento.

3.12 – RELAÇÕES ENTRE AS CONSTANTES CRÍTICAS E AS CONSTANTES DE VAN DER WAALS

As constantes críticas e as constantes de van der Waals são específicas de cada gás e é preciso indagar de que forma estão relacionadas entre si.

Dois processos distintos podem ser seguidos. No primeiro, faz-se $P = P_c$ e $T = T_c$ na equação (3.36) e comparam-se os coeficientes com os da (3.38). O segundo, que vai ser desenvolvido agora, baseia-se nas propriedades do ponto crítico como ponto de inflexão horizontal da isoterma crítica num diagrama $P - V$, como a Figura 3.7 mostra. Para tal ponto de inflexão, tanto a primeira como a segunda derivada é nula, isto é,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0\,; \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Voltando à equação (3.11), que pode ser escrita sob a forma

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}$$

em qualquer ponto de uma isoterma,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T = -\frac{RT}{(\overline{V} - b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\overline{V} - b)^3} - \frac{6a}{\overline{V}^4}$$

Mas no ponto crítico $\overline{V} = \overline{V}_c$, $P = P_c$, $T = T_c$ e as duas derivadas são nulas. Resultam assim três equações simultâneas:

$$P_c = \frac{RT_c}{\overline{V}_c - b} - \frac{a}{\overline{V}_c^2} \tag{3.39}$$

$$-\frac{RT_c}{(\overline{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}_c^3} = 0 \tag{3.40}$$

$$\frac{2RT_c}{(\overline{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\overline{V}_c^4} = 0 \tag{3.41}$$

Dividindo a equação (3.41) por (3.40) resulta:

$$\frac{\overline{V}_c}{3} = \frac{\overline{V}_c - b}{2} \quad \text{ou} \quad \overline{V}_c = 3b \tag{3.42}$$

Substituindo este valor em (3.40), obtém-se:

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb} \tag{3.43}$$

Por fim, substituindo as equações (3.42) e (3.43) na (3.39),

$$P_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \tag{3.44}$$

Mas as constantes críticas podem ser determinadas experimentalmente e, por isso, as relações permitem calcular as constantes de van der Waals. De (3.42) tira-se:

$$b = \frac{\overline{V}_c}{3} \tag{3.45}$$

que, substituindo em (3.43), resulta

$$\mathrm{a} = 3\, P_c \overline{V}_c^{\,2} \tag{3.46}$$

Além disso, se as duas últimas equações forem introduzidas na equação (3.43), obtém-se uma relação entre a constante universal dos gases R e as constantes críticas:

$$R = \frac{8}{3}\frac{P_c \overline{V}_c}{T_c} \tag{3.47}$$

ou

$$P_c \overline{V}_c = \frac{3}{8} R T_c \tag{3.48}$$

que nos dá o valor do produto $P\overline{V}$ no ponto crítico.

Todavia, a determinação experimental do volume crítico está sujeita a erros, motivo por que devem ser calculados os parâmetros de van der Waals em função de P_c e T_c, preferivelmente. De (3.47), tira-se

$$\overline{V}_c = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{P_c}$$

com o que se pode eliminar $\overline{V}_c$ de (3.46) e (3.45):

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \tag{3.49}$$

$$b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{P_c} \tag{3.50}$$

Todas as relações deduzidas *são rigorosamente válidas apenas para um gás de van der Waals*, pois foram obtidas a partir da equação de van der Waals. Examinando algumas dessas relações têm-se:

a) segundo a equação (3.42), o volume crítico é o triplo do covolume

$$\frac{\overline{V}_c}{b} = 3 \tag{3.51}$$

são poucos os dados disponíveis para a verificação desta relação, mas suficientes para concluir que ela não é constante, como exige a equação de van der Waals, e está mais próxima de 2 que de 3;

b) lembrando da equação (3.31), que a temperatura de Boyle é dada por $T_B = a/Rb$, obtém-se de (3.43):

$$T_c = \frac{8}{27} T_B \qquad \text{ou} \qquad \frac{T_B}{T_c} = \frac{27}{8} = 3{,}375 \tag{3.52}$$

a temperatura de Boyle de um gás de van der Waals é, portanto, 3,375 vezes a temperatura crítica. Os dados experimentais mostram que, embora a relação (3.52) seja constante para diversos gases, ela está mais próxima de 2,5;

c) da equação (3.48) tira-se que o fator de compressibilidade no ponto crítico será:

$$z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \tag{3.53}$$

este valor pode ser comparado com o fator de compressibilidade de um gás ideal que é igual à unidade. A Tabela 3.5 mostra que z_c é aproximadamente constante para diversas substâncias, embora seja inferior a 0,375. Substâncias polares sofrem associação e, por isso, dão valores ainda mais reduzidos, como se verifica com H_2O, CH_3OH, CH_3COOH etc.

3.13 – A EQUAÇÃO REDUZIDA DE VAN DER WAALS E O TEOREMA DOS ESTADOS CORRESPONDENTES

Considere-se novamente a equação de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2} \right) (\overline{V} - b) = RT \tag{3.11}$$

Os parâmetros a e b podem ser substituídos pelos parâmetros críticos $\overline{V}_c$ e P_c, pois:

$$a = 3\, P_c \overline{V}_c^{\,2}; \qquad b = \overline{V}_c / 3$$

Tem-se, então,

$$\left[P + 3P_c \left(\frac{\overline{V}_c}{\overline{V}} \right)^2 \right] \left(\overline{V} - \frac{\overline{V}_c}{3} \right) = RT$$

Dividindo esta equação pela equação (3.48), isto é, $P_c\overline{V}_c = 3/8\ (RT_c)$, resulta:

$$\left[\frac{P}{P_c} + 3\left(\frac{\overline{V}_c}{\overline{V}}\right)^2\right]\left(\frac{\overline{V}}{\overline{V}_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c} \tag{3.54}$$

Esta nova forma da equação de van der Waals nos sugere tomar como unidades de volume, pressão e temperatura de cada gás as correspondentes grandezas críticas. Isso importa em particularizar as unidades de *V, P, T* para cada fluido; as grandezas assim medidas se chamam, respectivamente, o volume reduzido φ, a pressão reduzida π, e a temperatura reduzida θ, definidas pelas relações

$$\varphi = \frac{\overline{V}}{\overline{V}_c}; \qquad \pi = \frac{P}{P_c}; \qquad \theta = \frac{T}{T_c} \tag{3.55}$$

A equação (3.54) passa então à forma:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta$$

ou

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta \tag{3.56}$$

Esta é a equação reduzida de van der Waals (1881), na qual só aparecem constantes numéricas, embora as constantes específicas estejam ocultas nos valores de φ, π, θ.

Ela pode ser considerada como uma equação universal dos gases de van der Waals, tal como $P\overline{V} = RT$ é universal para os gases ideais.

A representação geométrica da função $F(\varphi, \pi, \theta)$ chama-se superfície reduzida de estado e nela cada ponto representa um estado reduzido do fluido, de coordenadas φ, π, θ. As isotermas da equação reduzida de van der Waals, num plano π-φ, são representadas na Figura 3.14 e têm o mesmo comportamento das isotermas de van der Waals num plano *P-V* (Figura 3.12), pois ambas são cúbicas em relação ao volume.

No estado crítico todos os fluidos podem ser considerados em *estados correspondentes*, isto é, estados idênticos do ponto de vista das forças intermoleculares, tanto assim que, no estado crítico, todos os fluidos possuem o mesmo fator de compressibilidade (3.53).

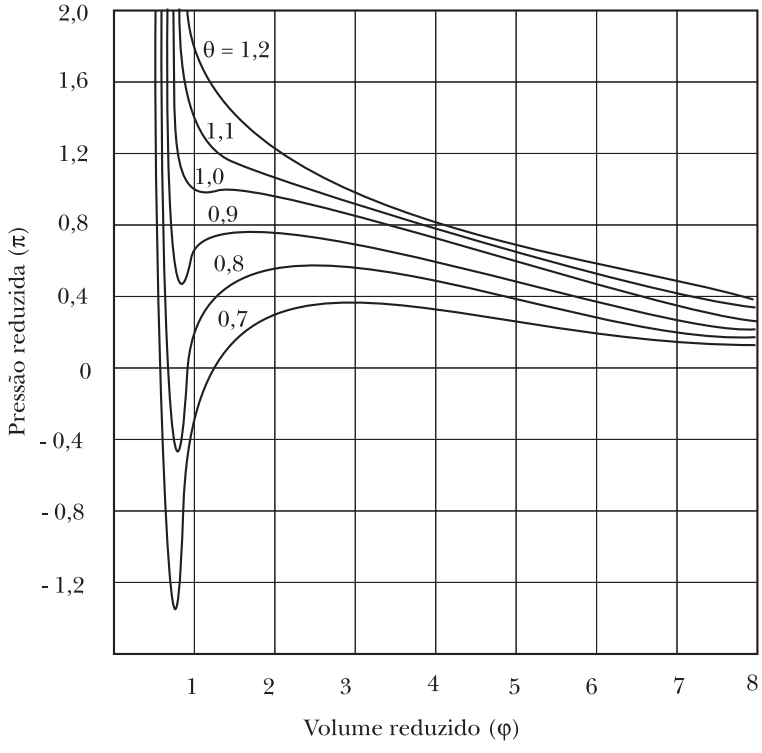


Figura 3.14 – Isotermas reduzidas de van der Waals

No estado crítico, as coordenadas reduzidas são idênticas:

$$\varphi = 1; \qquad \pi = 1; \qquad \theta = 1$$

e, por isso, pode-se dizer que estarão também em estados correspondentes os gases cujas coordenadas reduzidas forem as mesmas ou cujos estados sejam representados por um mesmo ponto na superfície reduzida de estado. Tais gases estarão igualmente afastados do estado crítico.

Como as três variáveis reduzidas estão relacionadas pela equação reduzida de estado, o conhecimento de duas delas determina a terceira. Assim, se dois gases estiverem na mesma temperatura e na mesma pressão reduzida, o volume reduzido ocupado por um mol destes gases será o mesmo.

Tome-se, como exemplo, o argônio na temperatura de 302 K e sob a pressão de 16 atm e, de outra parte, o gás carbônico na temperatura de 608,4 K e pressão de 24,3 atm. Esses gases encontram-se em estados correspondentes, pois teremos, respectivamente,

$$\text{Ar}: \qquad \theta = \frac{302}{151} = 2 \qquad \pi = \frac{16}{48} = \frac{1}{3}$$

$$CO_2: \qquad \theta = \frac{608{,}4}{304{,}2} = 2 \qquad \pi = \frac{24{,}3}{72{,}8} = \frac{1}{3}$$

Nestas condições, um mol desses gases ocupará o mesmo volume reduzido e, como será visto a seguir, os gases apresentarão o mesmo fator de compressibilidade.

3.14 – DIAGRAMA REDUZIDO DE COMPRESSIBILIDADE

Voltando à equação (3.2), para um mol,

$$P\bar{V} = zRT$$

onde

$$z\,(P,\,T)$$

O fator de compressibilidade z pode ser expresso em função de variáveis reduzidas:

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\pi P_c \varphi \bar{V}_c}{R\theta T_c} = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c}\,\frac{\pi\varphi}{\theta}$$

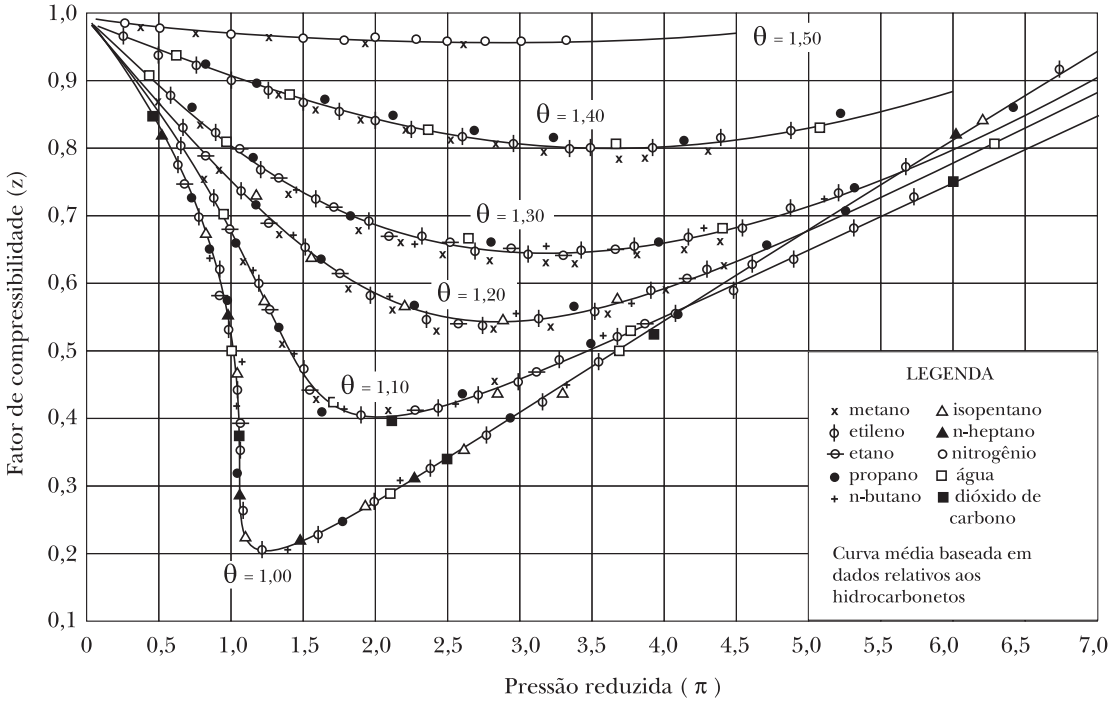


Figura 3.15 – Verificação da Lei dos Estados Correspondentes (Gouq-Jen Su, 1946)

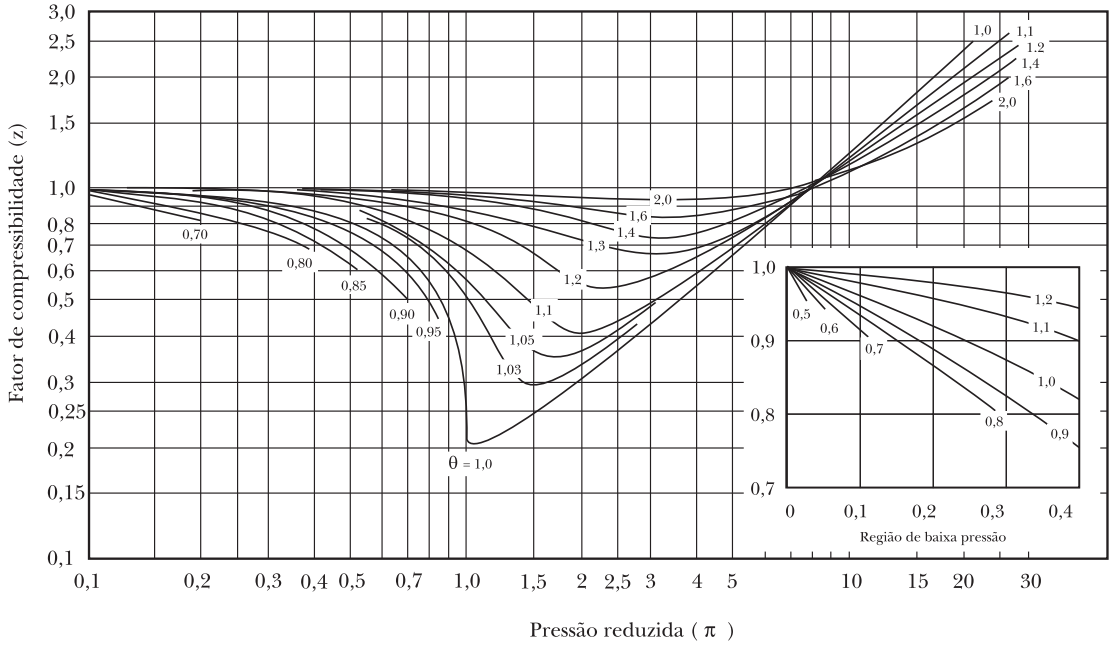


Figura 3.16 – Diagrama reduzido de compressibilidade Z (π, θ) em escala logarítmica (Hougen e Watson, 1947)

Introduzindo a equação (3.53),

$$z = z_c \frac{\pi\varphi}{\theta} = 0{,}375\frac{\pi\varphi}{\theta} \tag{3.57}$$

de modo que

$$z\ (\pi, \theta) \tag{3.58}$$

Esta expressão pode ser considerada a expressão da Lei dos Estados Correspondentes: *gases em estados correspondentes possuem o mesmo fator de compressibilidade.* A verificação experimental desta conclusão é dada pelo diagrama da Figura 3.15, que reproduz graficamente o comportamento da função (3.58) para diversos fluidos. As isotermas aí traçadas são curvas médias e todas convergem para $z = 1$ quando $P \rightarrow 0$.

O diagrama da Figura 3.16 apresenta a mesma função em escala logarítmica e cobre um maior intervalo de pressão e temperatura. Com o auxílio destas curvas generalizadas de compressibilidade, é possível calcular com suficiente exatidão o valor do volume, da pressão ou da temperatura de um gás quando as outras duas variáveis são dadas. Conhecidas a temperatura e a pressão, o diagrama dá imediatamente o fator de compressibilidade e o volume pelo emprego da equação (3.2). No entanto, o cálculo da pressão e da temperatura não é tão simples.

Exemplo 3.1

Determinar o volume de um mol de eteno a 30,6 atm e 66,5°C, sendo dados:

$$P_c = 50{,}9 \text{ atm}; \qquad t_c = 9{,}7°\text{C}$$

O emprego de uma equação de estado, como a de van der Waals, implica a resolução de uma equação de terceiro grau, enquanto o diagrama de compressibilidade permite uma solução quase imediata, como se mostra a seguir.

As coordenadas reduzidas do estado considerado são:

$$\pi = \frac{P}{P_c} = \frac{30{,}6}{50{,}9} = 0{,}6 \qquad \theta = \frac{T}{T_c} = \frac{339{,}5}{282{,}7} = 1{,}2$$

As quais determinam, no diagrama da Figura 3.16, um ponto situado sobre a isoterma em que $\theta = 1{,}2$. A ordenada deste ponto é o coeficiente de compressibilidade ($z = 0{,}9$). Utilizando a equação (3.2),

$$V = z\frac{nRT}{P} = 0{,}9 \times \frac{1 \times 0{,}082 \times 339{,}5}{30{,}6} = 0{,}8188\,\text{L}$$

Exemplo 3.2

Determinar a pressão a que está sujeito um mol de gás carbônico que ocupa um volume de 75,1 mL na temperatura de 61,5°C. São dados:

$$P_c = 73 \text{ atm}; \qquad t_c = 31°\text{C}$$

A pressão não pode ser obtida diretamente do diagrama generalizado de compressibilidade, mas se pode proceder da seguinte forma: como $P = \pi P_c$, a equação (3.2) dá

$$z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P_c V}{nRT}\pi = k\pi \tag{3.59}$$

onde k é uma constante para os valores dados de V e T.

Esta é uma equação de uma linha reta e o valor desejado de z ou de p encontra-se no seu ponto de interseção com a correspondente isoterma reduzida. Calculando a constante k tem-se

$$z = \frac{73 \times 0{,}0751}{1 \times 0{,}082 \times 334{,}5} \times \pi = 0{,}2 \times \pi$$

Para traçar essa reta no diagrama (Figura 3.16), são escolhidos dois pontos, tais como

$$z = 0{,}2; \quad \pi = 1$$

$$z = 0{,}3; \quad \pi = 1{,}5$$

A isoterma reduzida, sobre a qual se encontra o estado do gás é:

$$\theta = T / T_c = 334{,}5 / 304 = 1{,}10$$

O ponto de interseção da reta com essa isoterma fornece $\pi = 2$. Portanto,

$$P = \pi P_c = 2 \times 73 = 146 \text{ atm}$$

Note-se que o diagrama da Figura 3.16 é de coordenadas logarítmicas, de modo que a equação (3.59) dá

$$\log z = \log k + \log \pi \qquad (3.60)$$

Essa é a equação de uma reta cujo coeficiente angular é igual à unidade. Por isso, sua inclinação é de 45° em relação aos eixos do diagrama e um ponto apenas é suficiente para traçá-la.

3.15 – PROBLEMAS PROPOSTOS

3.1) Utilizando a equação de van der Waals, calcule a pressão exercida por 2,0 kg de oxigênio quando o mesmo ocupa um volume de 10,0 L na temperatura de 45°C. Compare o resultado com o que seria obtido utilizando a equação de estado dos gases ideais. (a = 1,360 $L^2atm.mol^{-2}$; b = 0,03183 $L.mol^{-1}$).

3.2) Um mol de CO_2 ocupa um volume de 1,32 L sob a pressão de 18,40 atm na temperatura de 48°C. Calcule a pressão usando:

a) a equação de estado dos gases ideais;

b) a equação de van der Waals (a = 3,592 $L^2atm.mol^{-2}$; b = 4,267 x 10^{-2} $L.mol^{-1}$).

3.3) Para um gás de van der Waals, a = 0,2444 $L^2atm.mol^{-2}$ e b = 0,02661 $L.mol^{-1}$. Calcule para este gás:

a) a temperatura de Boyle;

b) a temperatura de inversão a baixas pressões;

c) o coeficiente Joule-Thomson a 0°C, sabendo que $\overline{C}_V = 29\ J.K^{-1}mol^{-1}$.

3.4) Supondo que um gás real obedece, na temperatura de 25°C, a equação virial $P\overline{V} = 15 + 2P + 0{,}25\ P^2 + 0{,}1\ P^3$ (pressão em bar e volume em litros), calcule o seu fator de compressibilidade nesta temperatura sob pressão de 2,0 bar.

3.5) A temperatura crítica do etano é 32,3°C e a sua pressão crítica é 48,2 atm. Calcule o volume crítico do etano usando:

a) a equação de estado dos gases ideais;

b) a equação de van der Waals;

c) a equação de Berthelot modificada. Compare os resultados com o valor experimental 0,139 $L.mol^{-1}$.

3.6) Qual o volume ocupado por 5 móis de CH_4 sob pressão de 15 bar na temperatura de 25°C, sabendo que nestas condições seu fator de compressibilidade é igual a 0,783?

3.7) Qual o volume ocupado por 5 kg de cloro, submetidos à pressão de 8 atm na temperatura de 19°C? A temperatura crítica do cloro é de 143,8°C e a pressão crítica é igual a 76,1 atm.

3.8) Um cilindro de 100 litros contém metano sob pressão de 870 atm e temperatura de 489°C. Calcule a massa de gás que deve ser removida do cilindro para que a pressão caia para 450 atm na mesma temperatura. Use o diagrama de compressibilidade generalizado e considere a temperatura crítica do metano igual a – 82,5°C e a pressão crítica igual a 45,8 atm.

3.9) Utilizando o diagrama de compressibilidade generalizado, determine o volume ocupado por 5 móis de nitrogênio quando a pressão for de 670 atm e a temperatura de 900°C. A temperatura crítica do nitrogênio é de 126 K e a pressão crítica é igual a 33,5 atm.

3.10) Utilizando o diagrama de compressibilidade generalizado, determine a pressão a que devem ser submetidos 250 gramas de eteno para que ocupem um volume de 1,0 L na temperatura de 123°C. A temperatura crítica do eteno é de 10°C e a pressão crítica é igual a 51 atm.

3.11) Um reservatório metálico deve ser projetado para conter 5 toneladas de acetilênio na temperatura ambiente que varia de 5°C a 40°C durante o ano. Que volume deve ter o reservatório para que a pressão do gás no mesmo nunca exceda 40 atm? Qual a pressão mínima que será atingida pelo sistema durante o ano? (Para o acetilênio: $T_c = 309$ K; $P_c = 62$ atm).

3.12) Um reservatório metálico contém 0,5 kg de n-octano a uma pressão de 27 atm. Sabendo que o volume do reservatório é de 5,5 litros, calcular a temperatura a que o gás está submetido. A temperatura crítica do n-octano é de 296°C e a pressão crítica é igual a 24,6 atm.

RESPOSTAS

3.1) 50,3 atm; 162,98 atm

3.2) a) 19,95 atm;

b) 18,56 atm

3.3) a) 112 K;

b) 224 K;

c) – 0,0167 $K.atm^{-1}$

3.4) 0,839

3.5) a) 0,520 $L.mol^{-1}$;

b) 0,195 $L.mol^{-1}$;

c) 0,146 $L.mol^{-1}$

3.6) 6,39 L

3.7) 194 L

3.8) 5,43 L

3.9) 0,934 L

3.10) 204 atm

3.11) 86,45 m^3; 28 atm

3.12) 353°C

Massa molar de gases e vapores. Dissociação térmica

Capítulo 4

4.1 – MASSA MOLAR APROXIMADA DE GASES E VAPORES

A massa *molecular* de uma substância é a massa de uma molécula expressa em unidades de massa atômica (u), enquanto a massa *molar* é a massa de um mol de moléculas ($\bar{N} = 6{,}023 \times 10^{23}$). Apesar de serem grandezas distintas, elas são expressas pelo mesmo número quando a massa molar é expressa em gramas. Assim, por exemplo, a massa molecular da amônia (NH_3) é igual a 17,03 u molécula^{-1}, enquanto a massa molar é 17,03 g.mol^{-1}.

Em geral, a determinação da massa molecular de uma substância tem por objetivo estabelecer a sua fórmula molecular. Conhecida pela análise a composição centesimal de uma substância e dadas as massas atômicas dos elementos constituintes, tem-se apenas a fórmula empírica. Assim, por exemplo, a análise química do etano mostra que a substância é constituída de carbono e hidrogênio na proporção de um átomo de carbono para três átomos de hidrogênio, o que dá CH_3 para a fórmula empírica do etano. Todavia, a mesma proporção corresponde a qualquer molécula $(CH_3)_n$ onde $n = 1, 2, 3,...$ Só a determinação da massa molecular do etano permite decidir sobre o valor de n de modo a obter a fórmula molecular. Para tanto, um valor aproximado de massa molecular é suficiente, uma vez que n só pode ser um número inteiro. Assim, supondo que no caso do etano tenha sido obtido um valor aproximado para a massa molecular de 29,25, isto é suficiente para mostrar que $n = 2$, uma vez que $(CH_3)_2$ corresponde a uma massa molecular de 30,07.

Outras vezes, a determinação da massa molecular de um composto gasoso pode ter em mira a determinação da massa atômica de um elemento constituinte. Nesses casos torna-se indispensável determinar tão exatamente quanto possível a massa molecular.

O emprego da equação de estado dos gases ideais na determinação da massa molar de gases reais e vapores dará apenas resultados aproximados, a não ser que se tenha o cuidado de extrapolar as medidas para pressões reduzidas.

A Lei de Avogadro é o fundamento da determinação das massas molares. Volumes iguais de gases ideais, nas mesmas condições de pressão e temperatura, contêm o mesmo número de moléculas ou o mesmo número de móis. Nessas condições, para dois gases,

$$M_1 = n\bar{M}_1; \qquad M_2 = n\bar{M}_2$$

$$\frac{\bar{M}_1}{\bar{M}_2} = \frac{M_1}{M_2} \qquad (V, T, P) \tag{4.1}$$

Portanto, em igualdade de volume, pressão e temperatura, massas de gases ideais são proporcionais às respectivas massas molares. Arbitrada a massa molar de um gás de referência, ficam determinadas as massas molares dos demais.

Considerando que a densidade de uma substância é a massa da unidade de volume ($\rho = M/V$), tem-se da equação (4.1) que

$$\frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \qquad (P,T) \tag{4.2}$$

significando que, em igualdade de pressão e temperatura, as massas molares dos gases ideais são proporcionais às respectivas densidades.

Por outro lado, as razões M_1/M_2 na equação (4.1) e ρ_1/ρ_2 na equação (4.2) representam a densidade do primeiro gás em relação ao segundo, ou a densidade relativa $\delta_{1/2}$. Tem-se, então,

$$\frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_2} = \delta_{1/2} \qquad (P,T) \tag{4.3}$$

Tomando-se como gás de referência sucessivamente o hidrogênio, o oxigênio e o ar, ter-se-á, para a massa molar de um gás problema,

$$\overline{M} = 2{,}016 \times \delta_{/\text{hidr.}} ; \qquad \overline{M} = 32 \times \delta_{/\text{ox.}} ; \qquad \overline{M} = 28{,}98 \times \delta_{/\text{ar}}$$

onde 28,98 é a massa molar média do ar.

Como se vê, a determinação da massa molar de um gás ideal implica o conhecimento das variáveis *M, V, P, T* que estão relacionadas na equação de estado, ou seja,

$$PV = \frac{M}{\overline{M}} RT \tag{2.8}$$

onde

$$\overline{M} = \frac{MRT}{PV} \tag{4.4}$$

ou

$$\overline{M} = \rho \frac{RT}{P} \tag{4.5}$$

Os diversos métodos de determinação experimental da massa molar de gases e vapores visam à determinação de uma única variável de estado, sendo dadas as demais pelas próprias condições da experiência.

4.2 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE GASES

Quatro métodos podem ser considerados para a determinação da massa molar de gases.

1) *Método de Regnault* (1845)

Determina-se a massa *M* do gás problema, sendo dados o volume, a pressão e a temperatura. Usa-se um balão de 250-500 mL provido de duas entradas com torneiras esmerilhadas (Figura 4.1). O balão secado é evacuado e equilibrado na balança com um balão-tara de mesmo volume. Enche-se então com o gás problema, sob pressão e temperatura conhecidas. Coloca-se o balão novamente no prato da balança e o equilíbrio é obtido com um peso adicional que dá a massa *M* do gás. O balão-tara permite minimizar os erros devido às variações de empuxo por flutuação da pressão atmosférica e os provenientes da adsorção de umidade pela superfície externa do balão. O volume ocupado pelo gás é o volume do balão, que se determina enchendo-o com água e pesando-o novamente. A massa da água dividida pela própria densidade dá o volume do balão.

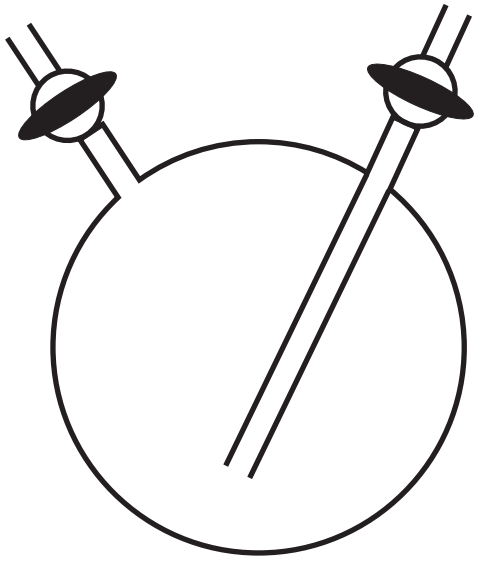


Figura 4.1 – Método de Regnault

2) *Método volumétrico*

Um processo volumétrico (Morley, 1895) consiste em determinar a massa *M* do gás, liberado por um gerador adequado que é pesado antes e depois da experiência. O gás é coletado em um ou mais balões de volume conhecido numa dada temperatura e sua pressão é medida num manômetro ligado ao balão.

3) *Método da balança*

Este método foi empregado pela primeira vez por Whytlaw-Gray e Ramsay (1910) para a determinação da densidade do radônio, porque permite operar com pequenas quantidades de gás. A balança de gás (Figura 4.2) permite determinar a pressão *P* que confere ao gás uma densidade de valor prefixado, numa dada temperatura. O órgão principal é uma haste que oscila em torno de um apoio, *A*, e tem numa de suas extremidades um pequeno balão, ou flutuador, vazio, *B*, e na

outra um contrapeso, *C*, e um indicador, *I*. Este conjunto está encerrado num tubo cilíndrico que pode ser cheio com um gás cuja pressão é medida num manômetro, *M*, numa temperatura dada. O aparelho é evacuado e depois enchido gradualmente com um gás de referência, medindo-se a pressão P_1 necessária para ajustar o indicador à linha de referência. Numa segunda operação, evacua-se novamente o aparelho, introduz-se o gás problema e mede-se, como antes, a pressão P_2 de equilíbrio. Tem-se assim as pressões P_1 e P_2 em que os dois gases têm a mesma densidade, ρ, na temperatura da experiência. Mas, segundo a equação (4.5), para dois gases ideais de mesma densidade e igual temperatura,

$$\frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_2} = \frac{P_2}{P_1} \qquad (\rho, T) \tag{4.6}$$

$$\overline{M}_2 = \overline{M}_1 \frac{P_1}{P_2} \tag{4.7}$$

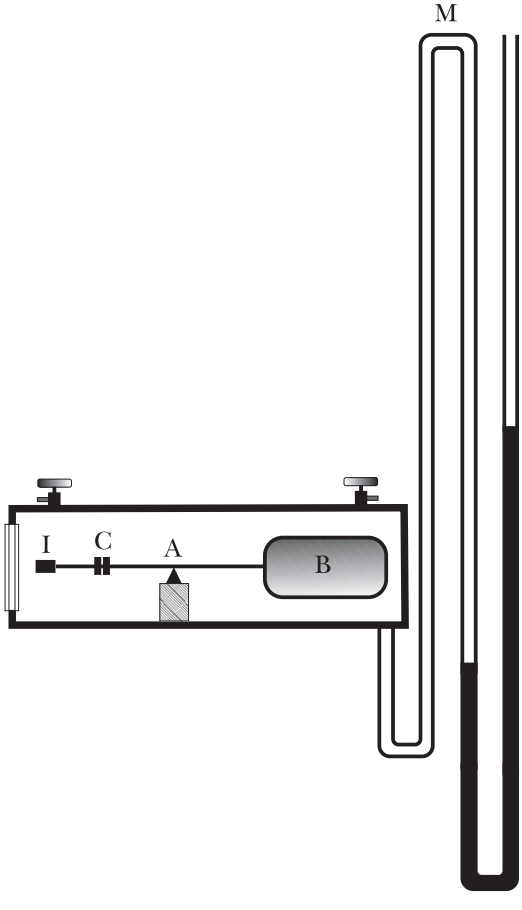


Figura 4.2 – Balança de gás

4) *Método da efusão*

Difusão é o processo pelo qual uma substância se dispersa como conseqüência do movimento de translação de suas moléculas. A difusão é rápida nos gases, mais lenta nos líquidos e ocorre até nos sólidos. Se dois balões forem reunidos boca a boca, de modo que o inferior contenha um gás pesado e o superior um gás leve, verifica-se mesmo assim a formação de uma mistura homogênea como resultado da difusão.

Em 1829, Graham descobriu que as velocidade de difusão de gases ideais, em igualdade de pressão e temperatura, são inversamente proporcionais às raízes quadradas de suas densidades.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad (T, P) \tag{4.8}$$

Mas, em virtude da equação (4.2),

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\overline{M}_2}{\overline{M}_1}} \qquad (T, P) \tag{4.9}$$

Efusão é o processo do escoamento de um gás através de um pequeno orifício numa parede fina. Em 1846, Graham estudou este fenômeno e mostrou que ele obedece também às equações (4.8) e (4.9).

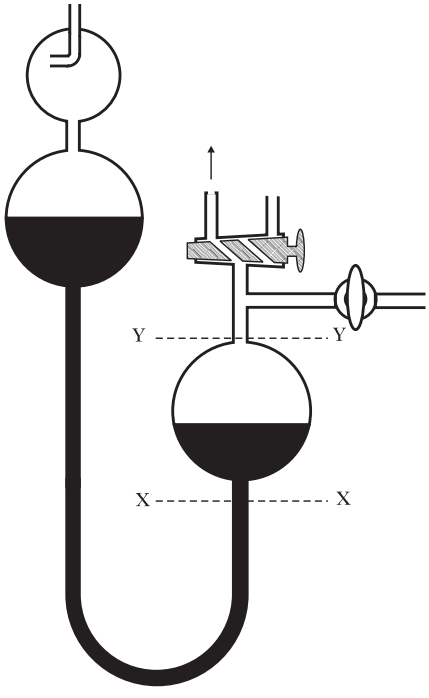


Figura 4.3 – Efusiômetro

Mas os tempos de efusão de iguais volumes de diferentes gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, são inversamente proporcionais às velocidades de efusão. Por isso, em vez da equação (4.9), pode-se também escrever:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_2}} \qquad (V, T, P) \tag{4.10}$$

O efusiômetro (Figura 4.3) é um aparelho desenvolvido por Bunsen para a determinação da massa molar de gases. Um gás de referência de massa molar $\overline{M}_1$ é comprimido sob mercúrio e deixado efundir através de um pequeno orifício perfurado numa lâmina de platina. Por meio de um cronômetro, mede-se o tempo que o nível do mercúrio leva para passar da marca *x* a *y*. Repete-se a experiência, nas mesmas condições, com o gás problema, cuja massa molar, $\overline{M}_2$, será dada por:

$$\overline{M}_2 = \overline{M}_1 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^2 \tag{4.11}$$

4.3 – DETERMINAÇÃO EXATA DA MASSA MOLAR DE GASES

Para obter-se um valor mais exato da massa molar de gases é necessário usar uma equação de estado mais rigorosa ou submeter a equação dos gases ideais a um tratamento especial.

Equações de estado de gases reais contêm sempre constantes específicas que devem ser previamente conhecidas. Uma equação recomendada é a de Berthelot (3.15), que pode ser apresentada sob a forma:

$$\overline{M} = \frac{MRT}{PV} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right] \tag{4.12}$$

onde P_c e T_c são as constantes críticas do gás.

A própria equação de estado dos gases ideais conduz a resultados exatos da massa molar se as medidas forem convenientemente extrapoladas a pressões reduzidas.

Considere novamente a equação (4.5):

$$\overline{M} = \rho \frac{RT}{P} \tag{4.5}$$

Vê-se que, a uma dada temperatura, ρ/P é uma constante, isto é, a densidade de um gás ideal é proporcional à pressão. Tal não se verifica com um gás real, para o qual ρ/P varia sensivelmente com a pressão. Todavia, um gás real se aproxima do estado ideal à medida que a pressão diminui. Determinando-se os valores de ρ/P a diversas pressões decrescentes, a uma dada temperatura, e

extrapolando-se para uma pressão nula, o valor limite de ρ/P é o valor ideal. Portanto, a equação (4.5) será exata para um gás real se escrevermos:

$$\overline{M} = \lim_{P \to 0} \left(\frac{\rho}{P} \right) RT \tag{4.13}$$

A determinação da densidade do gás a diferentes pressões é feita segundo o método de Regnault, estando o balão em comunicação com o manômetro antes de cada pesagem.

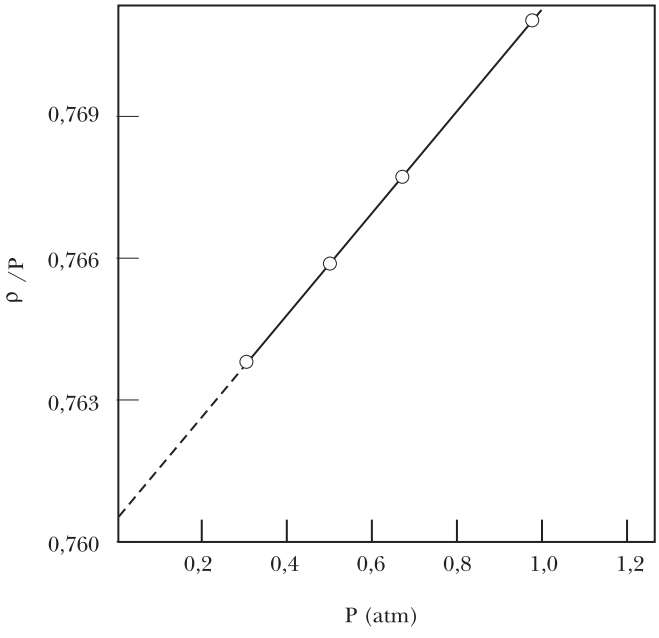


Figura 4.4 – Extrapolação de ρ/P para a amônia a 0°C

Suponha-se que se queira determinar a massa atômica do nitrogênio por meio da determinação exata da massa molecular da amônia. A pressões inferiores a 1 atm, a variação de ρ/P com a pressão é praticamente linear para muitos gases, o que possibilita a extrapolação rigorosa a uma pressão nula, sem necessidade de medir a pressões muito reduzidas. Os dados da Figura 4.4 referem-se à amônia e mostram que a 0°C o valor limite de ρ/P é 0,75988 $g.L^{-1}atm^{-1}$.

Então, de acordo com a equação (4.12),

$$\overline{M} = 0{,}75988 \text{ x } 0{,}082054 \text{ x } 273{,}15 = 17{,}034 \text{ g.mol}^{-1}$$

Este pode ser considerado o valor exato da massa molar da amônia (NH_3); e como a massa atômica do hidrogênio é 1,0080 obtém-se, para a massa atômica do nitrogênio,

$$17{,}034 - 3 \text{ x } 1{,}0080 = 14{,}01 \text{ u}$$

valor este que pode ser comparado com o atualmente aceito, $N = 14{,}0067$ u.

Outro método de extrapolação a pressão nula utiliza a balança de gás.

A equação (4.7) só é válida para gases ideais e não dá, portanto, o valor exato da massa molar. Entretanto, se os valores de P_1/P_2 forem determinados para densidades decrescentes em dada temperatura e lançados num gráfico em função da pressão exercida por um dos gases, o valor limite de P_1/P_2, que é obtido por extrapolação à pressão nula, é o valor ideal.

Por isso, para gases reais,

$$\overline{M}_2 = \overline{M}_1 \lim_{P_1 \to 0} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \tag{4.14}$$

As densidades decrescentes são fixadas por deslocamentos do contrapeso *C* da balança de gases (Figura 4.2).

4.4 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE VAPORES

Substâncias líquidas ou sólidas, nas condições ordinárias, devem ser vaporizadas em temperatura superior à do respectivo ponto de ebulição para que se possa determinar a sua massa molar por meio das leis dos gases. Ficam excluídas as substâncias que se decompõem nestas condições; nesses casos a massa molar pode ser determinada por meio das leis das soluções diluídas (crioscopia, ebulioscopia).

Os vapores, mais que os gases, afastam-se do comportamento ideal e, por isso, a determinação de sua massa molar pelo emprego da equação de estado dos gases ideais se faz com erro bastante apreciável. Contudo, como já foi explicado, o resultado é suficiente para a determinação da fórmula molecular podendo-se usar, sem inconveniente, a equação:

$$\overline{M} = \frac{MRT}{PV} \tag{4.4}$$

Vão ser analisados, a seguir, alguns métodos destinados à determinação da massa molar de vapores.

1) *Método de Dumas* (1826)

Determina-se a massa *M* do vapor, sendo as demais variáveis fixadas pelas condições da experiência (Figura 4.5). O vaporizador é um balão, *A*, de 250-500 mL cujo peso é conhecido. Para carregá-lo, sua fina alonga é mergulhada no líquido problema colocado num vidro de relógio. Um leve aquecimento do balão expulsa uma certa quantidade de ar e, ao resfriar-se, uma porção de líquido é aspirada. O balão é agora introduzido num banho, *B*, onde se encontra um líquido cuja temperatura de ebulição deve ser 20-30°C superior à do líquido em estudo. Este vaporiza deslocando o ar e o balão se enche de vapor cuja temperatura é a do banho e cuja pressão é a da atmosfera. A extremidade da alonga é fechada na chama, o balão é esfriado à temperatura ambiente e pesado. A diferença entre esse peso e o peso do balão vazio dá a massa *M* do vapor. O volume do vapor é o volume do balão, que é obtido enchendo-o com água e pesando-o. Na determinação

das massas molares de vapores a altas temperaturas, devem ser usados vaporizadores de cerâmica e de platina e o banho é substituído por aquecimento elétrico.

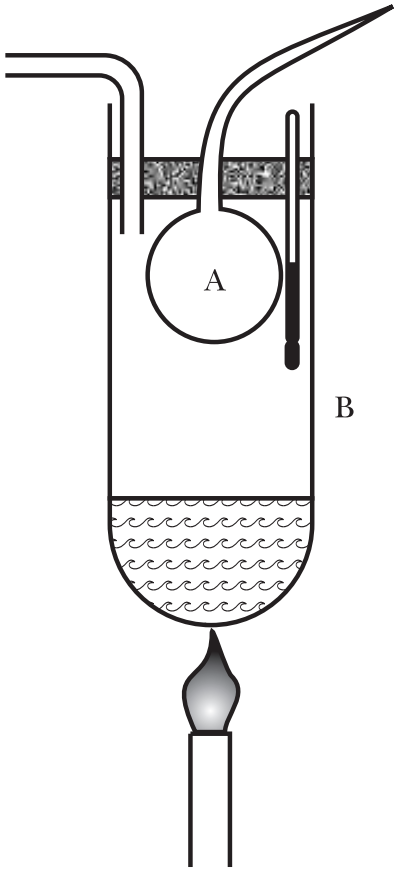


Figura 4.5 – Aparelho de Dumas

2) *Método de Hofmann* (1868)

Determina-se o volume *V* do vapor, sendo as outras variáveis fixadas pelas condições da experiência. O vaporizador é um tubo barométrico, *A*, graduado, contendo mercúrio e circundado por uma manga de aquecimento, *B*, na qual circula vapor de um líquido a uma temperatura suficientemente alta para produzir vaporização rápida da substância problema (Figura 4.6). Esta é pesada num pequeno frasco, com rolha esmerilhada, o qual é introduzido na câmara barométrica deixando-o subir pela coluna de mercúrio. Sob a reduzida pressão da câmara barométrica, onde só existe vapor de mercúrio, o líquido vaporiza rapidamente, expulsando a rolha. O vapor formado deprime o nível do mercúrio e o volume *V* ocupado é lido no tubo, podendo-se fazer uma correção correspondente à dilatação do vidro. A pressão *P*, exercida pelo vapor, é igual à altura barométrica *H* do momento, reduzida a 0°C, diminuída da altura *h*, também reduzida a 0ºC, devendo-se descontar ainda a pressão de vapor *p* do mercúrio na temperatura da experiência:

$$P = H - (h + p)$$

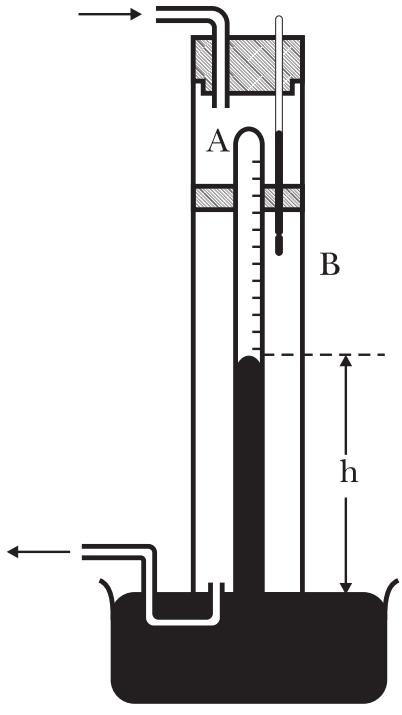


Figura 4.6 – Aparelho de Hofmann

Mede-se a temperatura do vapor, introduzindo um termômetro no espaço entre a manga e o tubo barométrico.

A peculiaridade do método de Hofmann é que a vaporização da substância se verifica na câmara barométrica e, portanto, sob pressão reduzida. Nessas condições, a substância vaporiza numa temperatura inferior à sua temperatura de ebulição. O método é recomendado para substâncias que se decompõem facilmente quando aquecidas.

3) *Método de Victor Meyer* (1878)

É o mais conhecido dos métodos de determinação da massa molar de vapores. Mede-se, como no método de Hofmann, o volume *V* do vapor formado pela vaporização de uma massa conhecida do líquido problema. Difere deste, entretanto, porque não se mede o volume do vapor diretamente, mas sim um volume igual de ar deslocado pelo vapor instantaneamente formado, sendo esta determinação feita na temperatura ambiente e não na temperatura de vaporização do líquido.

O aparelho (Figura 4.7) consiste num tubo de vaporização, *A*, envolto em um tubo de aquecimento, *B*, no qual circula vapor a uma temperatura de 20-30°C superior à temperatura de ebulição do líquido-problema. Este é introduzido numa ampola de vidro e pesado. No interior do vaporizador, introduz-se uma haste metálica, em cuja extremidade inferior adapta-se a ampola que pode ser rompida, no momento oportuno, por uma pressão vertical na haste. O vaporizador *A* comunica-se na parte superior com uma bureta de gás, *G*, que contém água ou mercúrio, ligada a um tubo de nível, *N*.

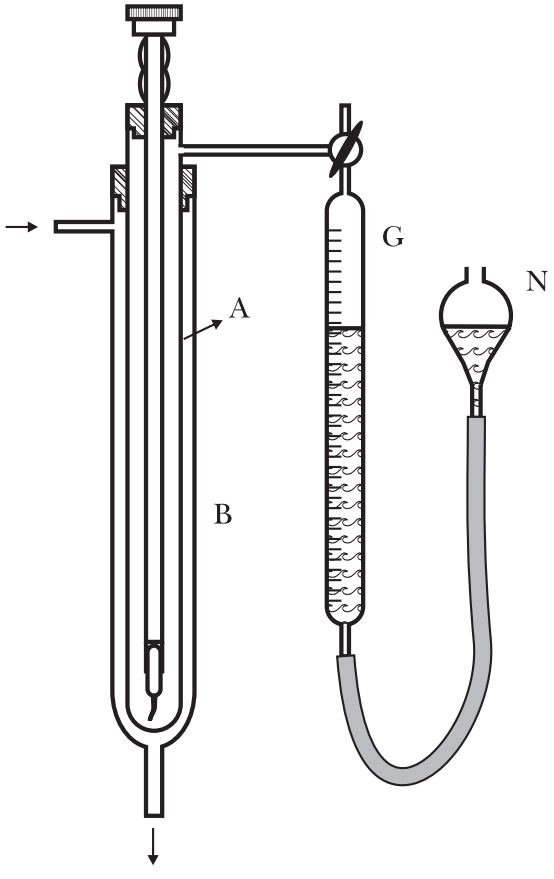


Figura 4.7 – Aparelho de Victor Meyer

Após um aquecimento de cerca de meia hora, o aparelho atinge uma temperatura estável. Rompe-se, então, a ampola e o líquido vaporiza instantaneamente na parte inferior do tubo *A*, deslocando igual volume de ar, na mesma temperatura, o qual é recolhido na bureta *G*. O ar esfria e passa a ocupar um certo volume *V* a temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. Esse volume é o mesmo que o vapor ocuparia se pudesse existir como tal na temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. A hipótese feita nesse caso é que o vapor, como o ar, se comporta como um gás ideal nas condições citadas. Sendo o processo aproximado, a introdução de mais este erro não causa maiores inconvenientes.

Como será visto a seguir, muitas vezes há interesse em determinar a densidade de um vapor a temperaturas crescentes e sob pressão constante, de modo a poder avaliar a influência da temperatura sobre o grau de dissociação molecular.

Nesses casos, um vaporizador de porcelana permite operar até 1500°C e um vaporizador de irídio até 2000°C (Nernst, 1903). Como o metal se torna permeável aos gases nestas temperaturas, o aparelho deve ser revestido de material adequado (oxicloreto de magnésio). O tubo de aquecimento é substituído por um forno elétrico com o qual podem ser obtidas temperaturas

elevadas; o ar contido no interior do vaporizador é substituído por um gás inerte (nitrogênio ou argônio) para evitar eventual ação química com a substância nestas temperaturas.

O aparelho utilizado por Nernst tinha uma capacidade de 2-3 mL e a substância era pesada numa microbalança. O volume de gás deslocado era medido pelo movimento de um indicador de mercúrio num capilar horizontal graduado, ligado lateralmente ao vaporizador.

4.5 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE MASSAS MOLARES

A determinação de massas molares de gases e vapores dá, em geral, resultados concordantes com as expectativas de ordem química, excetuando alguns casos de associação ou dissociação molecular, que serão discutidos a seguir. Mencionam-se aqui apenas alguns resultados obtidos com os elementos.

A determinação da massa molar dos vapores dos elementos metálicos tais como sódio, mercúrio, tálio, zinco, cádmio e chumbo mostra que eles se encontram praticamente no estado atômico e o mesmo se verifica com os gases nobres (grupo 18). Nesses casos, a massa molecular e a massa atômica são idênticas. Elementos não-metálicos, ao contrário, são poliatômicos. Assim, encontra-se para os halogênios (grupo 17) uma massa molecular dupla da massa atômica, o que significa que suas moléculas são diatômicas. Todavia, a altas temperaturas verifica-se a dissociação dos halogênios, como será visto. Hidrogênio e oxigênio são também diatômicos, ao passo que os elementos dos grupos 15 e 16 apresentam moléculas mais complexas. A temperaturas moderadas encontram-se as seguintes fórmulas no estado de vapor: no grupo 15, P_4, As_4, Sb_4; no grupo 16, S_8 e Se_8.

4.6 – ASSOCIAÇÃO MOLECULAR

Um certo número de compostos possui, no estado de vapor, uma massa molecular mais elevada do que a prevista com base nas valências. Diz-se que tais substâncias se encontram associadas no estado de vapor ou que sofrem associação. Assim, para os óxidos de fósforo e arsênio no estado de vapor, sob a pressão atmosférica, encontram-se valores duplos dos esperados, isto é, massas moleculares correspondentes às fórmulas P_4O_6, P_4O_{10}, As_4O_6, Sb_4O_6 e o mesmo resultado se verifica para os cloretos Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Fe_2Cl_6. Tais valores são encontrados a temperaturas relativamente baixas, mas, elevando-se a temperatura, verifica-se dissociação em moléculas simples. A determinação da massa molar do vapor do ácido fluorídrico indica a presença de moléculas $(HF)_n$, onde n tem um valor médio igual a seis, que se reduz gradualmente a temperaturas mais altas. O vapor do ácido acético e do ácido fórmico, logo acima da temperatura de ebulição, a pressão atmosférica, é constituído de moléculas dímeras, pois a massa molecular encontrada corresponde às fórmulas $(CH_3COOH)_2$ e $(HCOOH)_2$.

4.7 – DISSOCIAÇÃO TÉRMICA

É possível vaporizar uma substância a diversas temperaturas, sob a mesma pressão, e determinar a densidade do vapor (ou a massa molar) a temperaturas crescentes. Verificou-se, em certos casos, que a massa molar encontrada diminui com a temperatura e esse resultado aparentemente absurdo pôs em dúvida a teoria atômico-molecular. Esse é o caso do iodo, por exemplo, para o qual foram encontrados os valores de massa molar na pressão de uma atmosfera, conforme mos-

tra a Tabela 4.1, obtendo-se valores decrescentes que tendem ao limite 127 quando são atingidos os 3000°C.

TABELA 4.1 – VARIAÇÃO DA MASSA MOLAR DO IODO COM A TEMPERATURA

Temperatura (°C)	Massa molar ($g.mol^{-1}$)
450	254
842	231
1027	212

Examinando a equação:

$$\overline{M} = \frac{MRT}{PV} = \rho \frac{RT}{P}$$

vê-se que a diminuição do valor de $\overline{M}$ deve ser atribuída a um aumento do volume V do vapor muito além do requerido pela lei das isóbaras, segundo a qual $(V/T)_P$ = constante; da mesma forma, a equação indica que a densidade do vapor $\rho = M/V$, a pressão constante, diminui com a temperatura mais do que era de se esperar.

A explicação desta aparente anomalia foi dada por Cannizzaro, Kopp, Kekulé e depois por St. Claire Deville (1857), mostrando que o aumento do volume ou a diminuição da densidade do vapor além do previsto pelas leis dos gases se devia a uma dissociação das moléculas em outras mais simples. De fato, segundo a Lei de Avogadro, se uma molécula se cinde em duas, estas vão ocupar, nas mesmas condições de pressão e temperatura, um volume duplo da molécula original.

Essa dissociação molecular chama-se *dissociação térmica*, porque o fenômeno está na dependência direta da temperatura. Trata-se, na verdade, de uma reação química reversível, dependendo a posição do equilíbrio tanto da temperatura como da pressão. Como exemplos, têm-se:

$$I_2 \rightleftharpoons 2I \; ; \qquad NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl \; ; \qquad PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$
$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + {}^1/_2\, O_2 \qquad\qquad NH_3 \rightleftharpoons {}^1/_2\, N_2 + {}^3/_2\, H_2$$

Como a dissociação é um fenômeno endotérmico, o equilíbrio se desloca no sentido dos produtos da dissociação quando a temperatura aumenta, de acordo com o princípio de Le Chatelier. Em obediência ao mesmo princípio, o aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido oposto à dissociação sempre que esta for acompanhada de um aumento no número de moléculas. Por isso, a posição do equilíbrio ou o grau de dissociação térmica depende da temperatura e da pressão a que está sujeito o gás.

É evidente que o vapor de uma substância em dissociação é uma mistura de gases constituída de moléculas originais e das moléculas resultantes da dissociação. Nessas condições a massa molar encontrada é uma massa molar média da mistura e a densidade do vapor é também uma densidade média cujos valores dependem do grau de dissociação e variam, portanto, com a temperatura e com a pressão. Representando por ν o número de moléculas (ou átomos) em que se disso-

cia a molécula original, a massa molar média $\langle \bar{M} \rangle$ do vapor fica entre os limites $\bar{M}$ e $\bar{M}/\nu$; analogamente, a densidade média $\langle \rho \rangle$ fica entre ρ e ρ/ν.

Generalizando, a dissociação de uma substância *S* pode ser representada pela equação:

$$S \rightleftharpoons aA + bB \tag{4.15}$$

Vê-se que $\nu = a + b$.

4.8 – GRAU DE DISSOCIAÇÃO E SUA DETERMINAÇÃO

Seja n^0 o número inicial de móis de uma substância que se dissocia segundo a equação (4.15) e n o número de móis da mesma substância após atingido o equilíbrio químico. O avanço atingido pela reação nesta última situação será:

$$\lambda = \frac{n - n^0}{-1} = n^0 - n \tag{4.16}$$

A grandeza relacionada ao avanço da reação é o grau de dissociação, definido como a fração da substância original que sofreu dissociação ao ser atingido o equilíbrio

$$\alpha = \frac{n^0 - n}{n^0} = \frac{\text{móis dissociados}}{\text{móis iniciais}} \tag{4.17}$$

Como se vê, $\alpha = \lambda$ quando $n^0 = 1$. O grau de dissociação é um indicador da posição de equilíbrio químico e varia com a temperatura e com a pressão: $\alpha(T, P)$.

Enquanto α é a fração da substância original que sofreu dissociação, $1 - \alpha$ é a fração que permaneceu intacta. Isso significa que, partindo de n^0 móis da substância original, $n^0 (1 - \alpha)$ é o número de móis que permaneceu inalterado, enquanto $n^0\alpha$ é o número de móis que se dissociou. Além disso, como cada molécula dissociada produz ν outras, o número de móis resultantes da dissociação será $n^0\alpha\nu = n^0\alpha a + n^0\alpha b$. Resumindo, o número de móis das diversas espécies químicas presentes no equilíbrio, em dadas condições de temperatura e pressão, será:

$$S \rightleftharpoons aA + bB$$

$$n^o(1 - \alpha) \quad n^o\alpha a \quad n^o\alpha b$$

o que dá para o número total de móis

$$\sum_i n_i = n^0 (1 - \alpha) + n^0 \alpha\nu$$

$$\sum_i n_i = n^0 [1 + \alpha (\nu - 1)] \tag{4.18}$$

O grau de dissociação pode ser facilmente calculado se admitirmos que a mistura de gases que resulta da dissociação térmica se comporta como uma mistura de gases ideais. Nesse caso,

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{2.24}$$

ou

$$PV = n^0 [1 + \alpha (\nu - 1)] RT \tag{4.19}$$

Desta equação, obtém-se α em função do número de móis da substância original e das variáveis de estado *V, P, T*.

$$\alpha = \frac{PV}{n^0 RT (\nu - 1)} - \frac{1}{\nu - 1} \tag{4.20}$$

No caso mais freqüente em que $\nu = 2$,

$$\alpha = \frac{PV}{n^0 RT} - 1 \qquad (\nu = 2) \tag{4.21}$$

Por outro lado, a equação de estado de uma mistura de gases ideais pode ser escrita também sob a forma:

$$PV = \frac{M}{\langle \overline{M} \rangle} RT$$

onde $\langle \overline{M} \rangle$ é a massa molar média da mistura gasosa.

Comparando com a equação (4.19),

$$n^0 [1 + \alpha (\nu - 1)] = \frac{M}{\langle \overline{M} \rangle} = \frac{n^0 \overline{M}}{\langle \overline{M} \rangle}$$

$$\alpha = \frac{\overline{M} - \langle \overline{M} \rangle}{\langle \overline{M} \rangle (\nu - 1)} \tag{4.22}$$

No caso mais comum em que $\nu = 2$,

$$\alpha = \frac{\overline{M} - \langle \overline{M} \rangle}{\langle \overline{M} \rangle} \qquad (\nu = 2) \tag{4.23}$$

Sabe-se que, em dadas condições de pressão e temperatura, as massas molares dos gases ideais são proporcionais às respectivas densidades [equação (4.2)]. Por isso, em vez de (4.22) e (4.23), pode-se também escrever:

$$\alpha = \frac{\rho - \langle \rho \rangle}{\langle \rho \rangle (\nu - 1)} \tag{4.24}$$

$$\alpha = \frac{\rho - \langle \rho \rangle}{\langle \rho \rangle} \qquad (\nu = 2) \tag{4.25}$$

onde $\langle \rho \rangle$ é a densidade média da mistura, enquanto ρ é a densidade que teria o gás original caso não sofresse alteração, nas mesmas condições de pressão e temperatura.

4.9 – GRAU DE DISSOCIAÇÃO E PRESSÃO PARCIAL

As pressões parciais dos componentes de uma mistura gasosa, resultante da dissociação térmica, podem ser determinadas se for conhecido o grau de dissociação. Se partirmos de n^0 móis de uma substância *S*, deveremos ter, em dadas condições de pressão e temperatura,

$$S \rightleftharpoons a\mathrm{A} + b\mathrm{B}$$

$$n^0 (1 - \alpha) \qquad n^0 \alpha a \qquad n^0 \alpha b$$

A pressão total *P* será a soma das pressões parciais:

$$P = P_S + P_A + P_B$$

e, se o comportamento for ideal, deveremos ter, segundo Dalton,

$$P_S = x_S P; \qquad P_S = x_S P; \qquad P_S = x_S P;$$

$$P_S = \frac{n^0(1-\alpha)}{n^0[1+\alpha(\nu-1)]}P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha(\nu-1)}P$$

$$P_A = \frac{n^0\alpha a}{n^0[1+\alpha(\nu-1)]}P = \frac{\alpha a}{1+\alpha(\nu-1)}P$$

$$P_B = \frac{n^0\alpha b}{n^0[1+\alpha(\nu-1)]}P = \frac{\alpha b}{1+\alpha(\nu-1)}P$$

Freqüentemente,

$$a = 1; \quad b = 1; \quad \nu = a + b = 2$$

e então

$$P_S = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P; \qquad P_A = \frac{\alpha}{1+\alpha}P; \qquad P_B = \frac{\alpha}{1+\alpha}P$$

de modo que, neste caso, os produtos de dissociação exercem a mesma pressão parcial se partirmos da substância original pura.

4.10 – DISSOCIAÇÃO DE ELEMENTOS

Em temperaturas muito elevadas e sob a pressão atmosférica, os halogênios encontram-se completamente dissociados. Um grau de dissociação de 50% é encontrado no cloro a 1700°C e no iodo a 1200°C, a pressão atmosférica.

O vapor de enxofre, logo acima da temperatura de ebulição (444,6°C), tem massa molar que corresponde à fórmula S_8 (256 g/mol) e esta é também a massa molar do enxofre sólido. Entretanto, este valor decresce quando a temperatura se eleva, atingindo 250 a 450°C e 50 a 2070°C. Este último valor indica que, nessa temperatura, o vapor de enxofre já contém moléculas monoatômicas (32 $g.mol^{-1}$). Por isso, a dissociação do enxofre ocorre provavelmente em duas etapas:

$$S_8 \rightleftharpoons 4S_2 \rightleftharpoons 8S$$

O vapor de selênio comporta-se durante o aquecimento de maneira semelhante à do enxofre, verificando-se a existência de moléculas Se_8 e Se_6 a baixas temperaturas e de moléculas monoatômicas acima de 1000°C.

Fósforo, arsênio e antimônio possuem moléculas P_4, As_4 e Sb_4, mas estas se dissociam pelo aquecimento segundo

$$P_4 \rightleftharpoons 2P_2$$

sendo provável também a existência de moléculas monoatômicas acima de 1000°C. Antimônio e bismuto encontram-se em estado atômico acima de 2000°C.

4.11 – DISSOCIAÇÃO DE COMPOSTOS

Compostos que, a temperaturas moderadas, encontram-se associados dissociam-se gradualmente em moléculas simples e idênticas à medida que aumenta a temperatura. Assim o vapor de cloreto de alumínio, que consiste principalmente em moléculas Al_2Cl_6 a 200°C está completamente dissociado em moléculas $AlCl_3$ a 800°C, segundo

$$Al_4Cl_6 \rightleftharpoons 2AlCl_3$$

verificando-se coisa semelhante com as moléculas Al_2Br_6 e Fe_2Cl_6.

Da mesma forma, a massa molar do vapor de óxido arsenioso corresponde a As_4O_6 a 600°C, mas reduz-se a As_2O_3 a 1800°C, havendo uma mistura das duas espécies moleculares entre esses limites de temperatura:

$$As_4O_6 \rightleftharpoons 2As_2O_3$$

O vapor de ácido acético consiste em moléculas duplas $(CH_3COOH)_2$ logo acima do ponto de ebulição, mas dissocia-se em moléculas simples pelo aquecimento, tornando-se completa a dissociação a 250°C. Um decréscimo da pressão favorece a dissociação, de acordo com o princípio de Le Chatelier. A Tabela 4.2 dá alguns resultados a respeito.

TABELA 4.2 – GRAU DE DISSOCIAÇÃO DAS MOLÉCULAS $(CH_3COOH)_2$

Pressão (mmHg)	25°C	30°C	35°C	40°C
5	0,165	0,209	0,252	0,294
10	0,112	0,149	0,182	0,218
15	0,083	0,119	0,150	0,185

Vão ser examinados, agora, alguns casos em que a dissociação produz moléculas diferentes. Um exemplo é o da dissociação do tetróxido de nitrogênio. Na temperatura de 22°C, logo acima do ponto de ebulição, a determinação da massa molar indica a presença quase exclusiva de moléculas N_2O_4 no vapor, que apresenta uma cor castanho-avermelhada. Aquecendo, a cor torna-se cada vez mais escura e a 140°C a massa molar encontrada corresponde à fórmula NO_2. Continuando a aquecer, o gás torna-se quase incolor e a massa molar diminui ainda mais, atingindo um valor próximo de 30 na temperatura de 620°C. Estes fatos refletem uma dissociação por etapas:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

O abaixamento da temperatura produz a inversão dos fenômenos observados.

Dumas (1836) verificou que a massa molar de cloreto de amônio era a metade do valor esperado e, em conseqüência, ele e outros puseram em dúvida a hipótese de Avogadro. Foi esta dificuldade que levou Cannizzaro, Koop e Kekulé à descoberta da dissociação térmica. Assim, deve-se ter

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

encontrando-se uma massa molar igual à metade da que corresponde à fórmula NH_4Cl, quando a dissociação for completa. Aliás, a existência de NH_3 e HCl no vapor foi demonstrada por meio de uma separação parcial dos gases por difusão através de um tampão poroso. Em obediência à Lei de Graham, a difusão do NH_3 (17 $g.mol^{-1}$) é maior que a do HCl (36,5 $g.mol^{-1}$) e, assim, o gás difundido é mais rico em NH_3 que o gás original, o que se pode comprovar pela ação sobre o papel de tornassol umedecido.

As densidades de vapor do PCl_5 e do PBr_5 são também inferiores aos valores previstos, indicando a dissociação:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

O progresso da dissociação, à medida que aumenta a temperatura, pode ser apreciado pela acentuação da cor característica do cloro ou do bromo respectivamente.

Outro caso interessante é o da dissociação térmica do calomelano. A densidade de vapor do cloreto mercuroso corresponde à fórmula HgCl mas, por outro lado, verifica-se a presença de mercúrio livre e de cloreto mercúrico no vapor. É evidente, portanto, que ocorre dissociação e que se deve atribuir ao calomelano a fórmula Hg_2Cl_2, de modo que a dissociação se verifique de acordo com a equação:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + Hg$$

Admitindo que a dissociação seja total, se explica que a massa molar encontrada corresponde à fórmula HgCl, que é a metade de Hg_2Cl_2. Esta interpretação se harmoniza com a observação que o íon mercuroso é Hg_2^{2+} e não Hg^{+}.

Muitos outros casos de dissociação foram estudados e entre estes os dos compostos SbCl, SO_2Cl_2, $COCl_2$, $COBr_2$, ICl e CO_2.

Note-se que, às vezes, a dissociação não implica variação do número de moléculas e a massa molar do vapor não sofre variação. É o caso da dissociação do ácido iodídrico:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

4.12 – PROBLEMAS PROPOSTOS

4.1) Os seguintes dados foram obtidos na determinação da massa molar de um certo gás pelo método de Regnault – massa do bulbo evacuado: 42,5050 g; massa do bulbo com gás: 43,3412 g; massa do bulbo com água: 365,31 g; temperatura: 25°C; pressão corrigida: 745 mmHg; densidade da água: 0,9970. Calcule a massa molar do gás.

4.2) Na temperatura de 842°C, determinações da massa molar do vapor de iodo forneceram o valor 231 $g.mol^{-1}$. Calcule o grau de dissociação do iodo nessa temperatura.

4.3) Na temperatura de 1000°C, o vapor de bromo é 4,80 vezes mais denso que o oxigênio. Qual o grau de dissociação das moléculas diatômicas de bromo nessa temperatura?

4.4) A densidade do gás produzido pela dissociação do trióxido de enxofre, de acordo com a equação $SO_3 \rightarrow SO_2 + ½\ O_2$, é 0,965 $g.L^{-1}$ na temperatura de 627°C sob a pressão de 1 bar. Calcule o

grau de dissociação do trióxido de enxofre e as pressões parciais dos gases produzidos pela dissociação quando um mol de trióxido de enxofre é aquecido a 627°C sob a pressão de 1 bar.

4.5) Um mol de amônia ocupa um volume de 10,8 litros na temperatura de 400°C e sob a pressão de 10 atm. Calcule o grau de dissociação da amônia nestas condições.

4.6) Na temperatura de 23°C, 2,33 g de N_2O_4 exercem uma pressão de 440 mmHg quando vaporizados e parcialmente dissociados em um bulbo de 1300 mL de capacidade. Qual o grau de dissociação do N_2O_4?

4.7) O volume ocupado por 0,492 g de N_2O_4 à pressão de 750 mmHg é de 241 mL na temperatura de 65°C. Calcule a massa molar aparente da mistura e o grau de dissociação do N_2O_4.

4.8) Calcule a pressão exercida por 80,0 gramas de CO_2, mantidos em um recipiente de 2,0 litros na temperatura de 400 K, sabendo que o mesmo se encontra 20% dissociado em monóxido de carbono e oxigênio.

4.9) Calcule o volume ocupado por 85 gramas de N_2O_4 quando o mesmo se encontra 27% dissociado a 35°C sob a pressão de 1 bar.

4.10) Quando 3 átomos-grama de fósforo e 7 móis de cloro são postos em contato a 523 K, o fósforo é completamente convertido em uma mistura de PCl_3 e PCl_5. Ao final, sob uma pressão total de 5 bar, 55% do fósforo se encontra sob a forma de tricloreto. Calcule a densidade da mistura resultante e a pressão parcial do cloro na mesma.

RESPOSTAS

4.1) 64,47 $g.mol^{-1}$

4.2) 9,06%

4.3) 4%

4.4) 31,1%; SO_3 = 0,596 bar; SO_2 = 0,269 bar; O_2 = 0,135 bar

4.5) 95,5%

4.6) 22,3%

4.7) 57,4 $g.mol^{-1}$; 60,3%

4.8) 3,33 x 10^6 Pa

4.9) 30,06 L

4.10) 16,35 $g.L^{-1}$; 1,385 bar

A Primeira Lei da Termodinâmica. Energia interna e entalpia

Capítulo 5

5.1 – MECÂNICA E TERMODINÂMICA

A Mecânica trata exclusivamente de fenômenos decorrentes das variações das chamadas coordenadas mecânicas ou externas dos sistemas (posição, velocidade, aceleração). A observação dos fenômenos mecânicos deu origem aos conceitos de força, trabalho e energia, assim como ao princípio da conservação da energia mecânica.

Outras formas de trabalho foram reconhecidas além do mecânico (trabalho elétrico, magnético) e o calor foi incluído, ao lado do trabalho, como forma de energia, dando origem à Termodinâmica. Esta se desenvolveu, de início, em torno da tecnologia da máquina a vapor, mas os seus princípios foram estendidos às transformações decorrentes das variações de coordenadas termodinâmicas dos sistemas (temperatura, pressão, composição etc.) que se constituem em manifestações do estado interno dos sistemas.

Considerar-se-á, inicialmente, a conservação do trabalho sob forma de energia mecânica para tratar, em seguida, do princípio da conservação da energia em sua forma mais ampla e das suas conseqüências no campo das transformações termodinâmicas.

5.2 – CONVERSÃO DE TRABALHO EM ENERGIA MECÂNICA

Seja um sistema cuja massa, m, esteja concentrada num ponto O, sendo F uma força aplicada a este ponto. O trabalho realizado pela força F, que imprime ao ponto O um deslocamento dx na direção Ox é definido pelo produto escalar dos vetores F e dx, ou seja,

$$dw = F \cos \theta \, dx \tag{5.1}$$

ou

$$dw = f dx \tag{5.2}$$

onde f é a componente da força F na direção do deslocamento.

Vê-se que o trabalho realizado pela força F será positivo sempre que o ângulo θ entre as direções da força e do deslocamento for inferior a 90°, como no caso representado na Figura 5.1, mas será negativo quando $\theta > 90°$, porque então $\cos\theta < 0$ e a componente f terá direção oposta ao deslocamento dx.

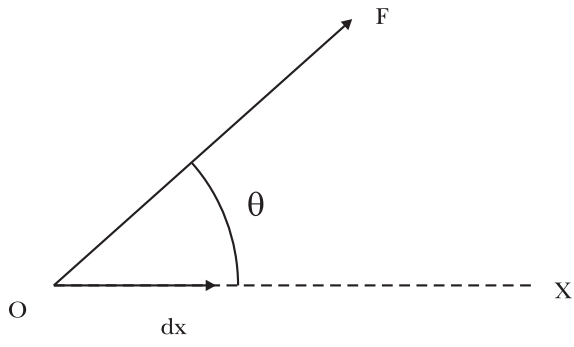


Figura 5.1 – Trabalho de uma força

Na expressão (5.2), a força *f* é suposta constante durante o deslocamento infinitesimal *dx*, mas ela pode variar ao longo do percurso *Ox*. Por isso, o trabalho realizado pela força variável $f(x)$, ao deslocar seu ponto de aplicação entre os pontos x_1 e x_2, será dado pela integral:

$$w = \int_1^2 dw = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\,dx \tag{5.3}$$

Uma unidade de trabalho deve ser definida nos termos da equação (5.2). Tem-se assim:

joule = newton x metro = volt x coulomb = volt x ampère x segundo

Considere-se agora um sistema de massa *m*, que passa de um estado (1) de posição (x_1, h_1) e velocidade v_1 a um estado (2) de posição (x_2, h_2) e velocidade v_2, movido por uma força livre de atritos, no campo da gravidade (Figura 5.2).

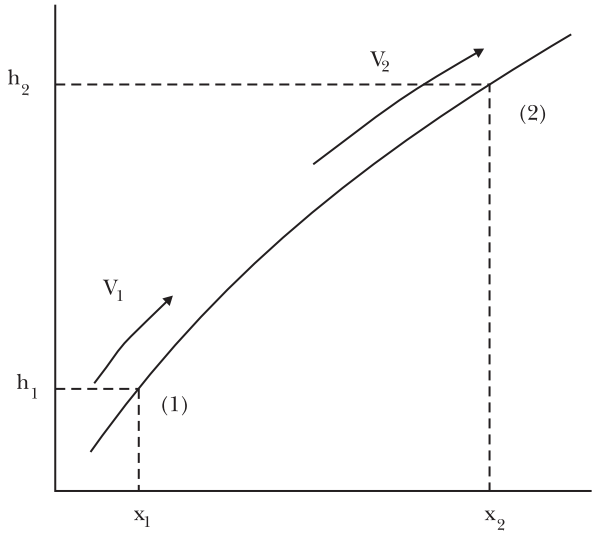


Figura 5.2 – Conversão de trabalho em energia cinética e potencial

Embora a força aplicada ao móvel possa variar de intensidade e direção entre os estados (1) e (2), demonstra-se que o trabalho realizado pela força entre esses dois pontos será:

$$w = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} + mgh_2 - mgh_1 \tag{5.4}$$

onde g é a aceleração da gravidade.

A quantidade $mv^2/2 = E_c$ chama-se energia cinética (Lord Kelvin, 1856), enquanto $mgh = E_p$ é a energia potencial do sistema (Rankine, 1853).

Por isso, a equação (5.4) pode ser escrita sob a forma

$$w = (E_c)_2 - (E_c)_1 + (E_p)_2 - (E_p)_2$$

ou

$$w = \Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E \tag{5.5}$$

Este resultado leva às conclusões apresentadas a seguir:

1) o trabalho aplicado ao sistema é conservado sob a forma de um acréscimo de energia mecânica (cinética + potencial);

2) o acréscimo de energia cinética representa trabalho armazenado no sistema por efeito de um acréscimo de sua velocidade e pode ser devolvido por uma redução correspondente de velocidade;

3) o acréscimo de energia potencial representa trabalho armazenado no sistema por efeito de uma variação de sua posição no campo da gravidade e pode ser devolvido pelo retorno do sistema à posição inicial;

4) energia cinética e energia potencial são funções de ponto, pois sua variação entre dois estados do sistema não depende do caminho ou trajetória percorrida pelo sistema, mas apenas das coordenadas (posição e velocidade) que caracterizam estes estados.

Em resumo, energia cinética e potencial são propriedades escalares e extensivas (dependem da massa) e sua soma constitui a energia *mecânica* do sistema. Qualquer trabalho realizado em um sistema é conservado sob forma de energia mecânica se o processo se restringir à variação das coordenadas mecânicas desse sistema, excluídas quaisquer forças de atrito.

Há dois casos em que a variação da energia mecânica de um sistema é nula, isto é,

$$\Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E = 0 \tag{5.6}$$

O primeiro se verifica quando o sistema percorre um ciclo, de tal sorte que as coordenadas mecânicas (posição e velocidade) do estado final são idênticas às do estado inicial. Então $\Delta E_c = 0$ e $\Delta E_p = 0$ e todo o trabalho armazenado em uma etapa do ciclo é devolvido ao meio externo na outra etapa.

O segundo ocorre num sistema *isolado*, de modo a não haver troca de trabalho com o exterior ($w = 0$). Entre dois estados,

$$\Delta E_p = -\Delta E_c$$

isto é, um acréscimo de energia potencial só é possível à custa de uma diminuição equivalente de energia cinética e vice-versa.

Essa constatação constitui o princípio da conservação da energia mecânica que, de certa forma, encontrava-se implícito nos trabalhos de Galileu (1564-1642) e de Newton (1642-1726).

5.3 – CONVERSÃO DO TRABALHO EM ENERGIA INTERNA

Viu-se que trabalho é uma grandeza capaz de conservar-se sob forma de energia cinética e/ou potencial de um sistema. Diz-se, por isso, que *trabalho e energia mecânica são grandezas idênticas.*

Vejamos o que acontece quando trabalho é aplicado a um sistema cujas coordenadas mecânicas (posição, velocidade) se mantêm inalteradas. A experiência mostra que, nesse caso, são as *coordenadas termodinâmicas* (volume, pressão, temperatura etc.) que se alteram. Essas variáveis dependem do estado *interno* do sistema e pode-se *postular* que o trabalho se conserva agora sob forma de *energia interna* do sistema. A variação de energia interna do sistema nada mais é que a soma das variações de energia cinética e/ou potencial de todos os corpúsculos que o constituem.

Uma experiência simples ilustra o que foi dito. Tome-se um sistema com uma certa massa de um líquido contido num invólucro de paredes adiabáticas (Figura 5.3), incluindo um termômetro e um agitador.

O estado termodinâmico de tal sistema simples fica determinado pela temperatura e pela pressão. Mas esta última é a pressão atmosférica, que se mantém inalterada durante a experiência.

A aplicação de trabalho ao sistema faz-se mediante a interação com um reservatório de trabalho constituído de um peso, mg, suspenso por uma roldana. O trabalho aplicado é igual à diminuição da energia potencial do peso, ou seja, $mg\,(h_2 - h_1)$, enquanto o efeito observado no sistema é uma elevação de temperatura de T_1 a T_2. Observa-se, além disso, que a elevação de temperatura é proporcional ao trabalho aplicado.

Isso leva a supor que o trabalho aplicado *adiabaticamente* ao sistema converte-se em energia interna, ao transpor a fronteira entre o meio externo e o sistema e que o acréscimo de energia interna está vinculado à mudança do estado termodinâmico do sistema, mudança esta que se limita a uma simples variação de temperatura.

Define-se trabalho, em Termodinâmica, como *energia trocada entre o sistema e o meio externo, como conseqüência exclusiva de uma força que atua entre esse sistema e o meio externo.*

O trabalho trocado entre o sistema e o meio externo é medido no segundo e corresponde à variação de energia potencial de um reservatório de trabalho vinculado ao sistema e constituído de um peso suspenso. O trabalho entregue pelo sistema ao meio externo manifesta-se por meio de um acréscimo de energia potencial deste último (elevação do peso), enquanto o trabalho recebido pelo sistema pode ser medido pela diminuição de energia potencial do meio externo (descida do peso).

Não há trabalho interno em Termodinâmica. Ao contrário, todo o trabalho é realizado por forças *externas* ao sistema, variando apenas o sinal do mesmo conforme a convenção adotada.

Convenciona-se que a energia cedida pelo sistema ao meio externo, sob forma de trabalho, é uma quantidade *negativa* em relação ao sistema; inversamente, a energia recebida pelo sistema sob forma de trabalho é uma quantidade *positiva* em relação a ele. No primeiro caso, o trabalho é realizado contra as forças externas; no segundo, o é pelas forças externas contra o sistema.[4]

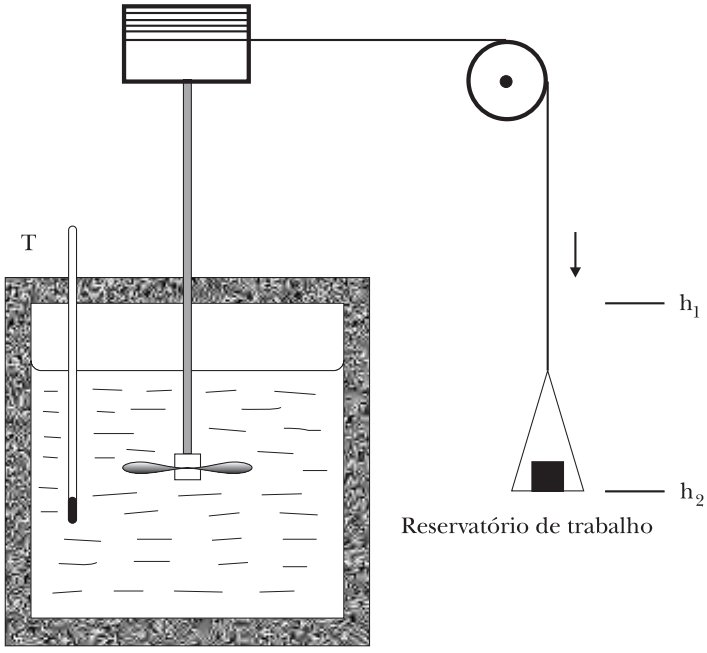


Figura 5.3 – Conversão de trabalho em energia interna

5.4 – CALOR. A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Calor pode ser definido provisoriamente como uma quantidade que se transfere de um corpo a outro por efeito *exclusivo* de uma diferença de temperatura entre ambos.

É um dado de experiência que a quantidade de calor recebida por um sistema simples, sob pressão constante, é proporcional ao acréscimo de temperatura produzido, isto é,

$$q = C\,(T_2 - T_1) \tag{5.7}$$

[4] A máquina a vapor é um sistema que tem por finalidade transformar calor em trabalho. Essa é a origem da antiga convenção segundo a qual trabalho produzido por um sistema termodinâmico é uma quantidade positiva. Todavia, um número crescente de autores vem adotando a convenção aqui proposta, segundo a qual ao trabalho *recebido* pelo sistema se atribui um sinal positivo. A adoção dessa convenção se justifica por questões de homogeneidade, uma vez que o mesmo critério será utilizado para o calor *recebido* pelo sistema, o qual receberá um sinal positivo.

onde C é um fator de proporcionalidade, chamado capacidade térmica, que depende da natureza da substância, da massa considerada e que varia sensivelmente com o intervalo de temperatura $T_2 - T_1$.

A equação (5.7) permite definir uma unidade de quantidade de calor. Para isso, se considera a água líquida como substância de referência e arbitra-se um valor unitário para a sua capacidade térmica a 15°C. Resulta então a caloria a 15°C definida como a quantidade de calor necessária para elevar de 14,5°C a 15,5°C a temperatura de um grama de água.

A capacidade térmica que figura na equação (5.7) deve ser considerada uma capacidade térmica média entre as temperaturas T_1 e T_2. Com mais rigor, escreve-se:

$$dq = C(T)\ dT \tag{5.8}$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C(T)\, dT \tag{5.9}$$

onde $C(T)$ representa a dependência funcional entre capacidade térmica e temperatura.

Quantidades de calor trocadas entre um sistema e o meio externo são medidas neste por meio de um calorímetro, que é um reservatório de calor (massa de água), de capacidade térmica conhecida, cujas variações de temperatura dão as quantidades de calor recebidas de um sistema ou transferidas para ele. A capacidade térmica do calorímetro deve ser bastante grande a fim de que as variações de temperatura sejam suficientemente pequenas para admitir-se constância de capacidade térmica na equação (5.7).

O calor recebido por um sistema é considerado uma quantidade *positiva* em relação a esse sistema. Inversamente, o calor transferido ao meio externo é uma quantidade *negativa* em relação ao sistema.

Até a metade do século passado, acreditava-se que o calor fosse um fluido indestrutível e imponderável, denominado *calórico*, capaz de fluir de um corpo a outro, impelido por uma diferença de temperatura, tal como um líquido escoa de um nível superior a um inferior. A máquina a vapor (James Watt, 1769) era considerada como um dispositivo em que o trabalho era produzido por efeito de uma "queda" de calórico entre duas temperaturas (tal como acontece com a queda da água em uma máquina hidráulica), permanecendo intato o calórico no fim do processo.

Entretanto, já em 1789, Benjamin Thomson (Conde Rumford), dirigindo os trabalhos de perfuração de canhões num arsenal de Munich, havia demonstrado que o calor gerado nesta operação só podia provir da destruição, por atrito, do trabalho aplicado à broca. Logo depois (1799), Davy mostrou que o atrito entre dois pedaços de gelo a – 2°C, no interior de um recipiente evacuado e adiabático, produzia a fusão e que o calor de fusão só podia provir do trabalho consumido. Joule deu início às suas clássicas experiências que demonstraram a equivalência entre o trabalho consumido e o calor produzido num processo cíclico. Entrementes, antes que Joule publicasse qualquer dos resultados obtidos, Mayer (1842) teceu considerações de ordem experimental e filosófica sobre a natureza do calor como forma de energia e fez a primeira avaliação do equivalente mecânico do calor baseando-se na diferença entre as capacidades térmicas a pressão constante, C_p, e a volume constante, C_v, do ar.

Será agora examinada uma das tantas experiências que serviram a Joule para determinar o equivalente mecânico do calor. Uma certa massa de um líquido é submetida a uma transformação cíclica constituída de duas etapas. Na primeira, trabalho é aplicado adiabaticamente ao sistema, tal como foi descrito anteriormente (Figura 5.3), de modo que a sua temperatura se eleva de T_1 a T_2; na segunda, o sistema é posto em comunicação com um calorímetro por intermédio de uma janela diatérmica, através da qual flui calor do sistema para o calorímetro até restabelecer-se, no sistema, a temperatura inicial T_1, fechando-se assim o ciclo (Figura 5.4).

A quantidade de trabalho entregue ao sistema (w) e a quantidade de calor por ele cedida ($-q$) podem ser medidas no meio externo verificando-se que, embora se alterem em cada experiência as quantidades de trabalho e de calor trocadas com o meio externo, *a razão entre o trabalho recebido e o calor cedido pelo sistema é constante em todas as transformações cíclicas.*

$$\frac{|w|}{|q|} = J \tag{5.10}$$

ou

$$|w| = J|q| \quad \text{(ciclo)} \tag{5.11}$$

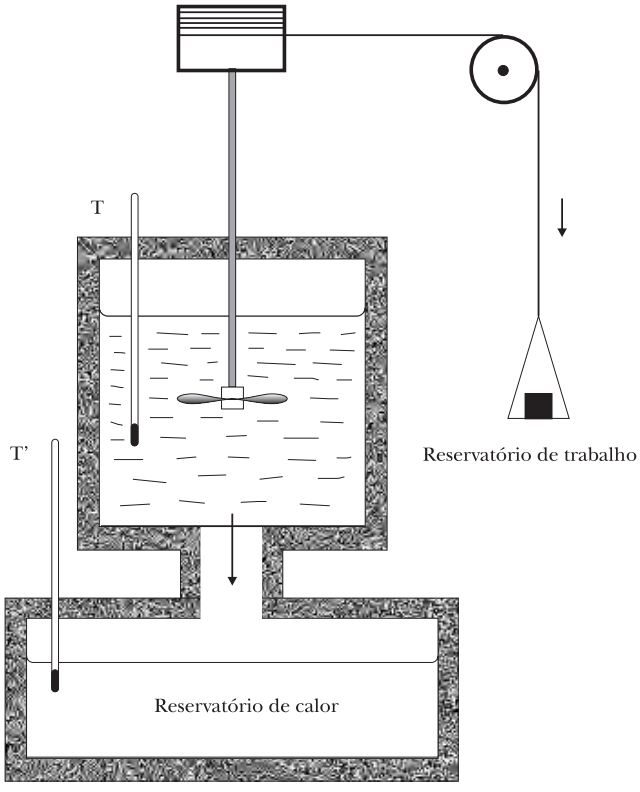


Figura 5.4 – Experiência de Joule

A constante J é o *equivalente mecânico do calor* e o seu valor numérico depende, naturalmente, das unidades escolhidas para medir as quantidades de trabalho e de calor postas em jogo. Assim, medindo o trabalho em joules e o calor em calorias de 15°C, obtém-se:

$$J = 4{,}1858 \text{ joules.cal}_{15°}^{-1}$$

Portanto, sob as mais variadas condições, em toda a transformação cíclica de um sistema, o trabalho que desaparece no meio externo é substituído por uma quantidade de calor tal que:

$$1 \text{ cal}_{15°} = 4{,}1858 \text{ joules} \tag{5.12}$$

Esta relação de equivalência [equação (5.11)] entre trabalho e calor constitui a *Primeira Lei da Termodinâmica* ou *Lei da Conservação da Energia*.

Trata-se de um resultado puramente experimental, independente de qualquer postulado ou hipótese anterior. A relação (5.11) mostra que trabalho e calor são formas distintas da mesma entidade, a qual se denomina *energia*, e que esta se conserva em todas as transformações. Ao cabo de uma transformação cíclica, não só o sistema readquire o estado anterior como a quantidade total de energia do Universo (trabalho + calor) permanece inalterada.

Podemos agora substituir a definição provisória dada inicialmente ao calor por um conceito definitivo: *calor é energia trocada entre sistema e meio externo, por efeito exclusivo de uma diferença de temperatura*. Nesta transferência de energia não há interveniência de qualquer força. Considera-se a energia recebida por um sistema sob forma de calor como uma quantidade *positiva*, em relação ao mesmo sistema, ao passo que calor transmitido pelo sistema ao meio externo é uma quantidade *negativa*.

A partir de 1948 resolveu-se, por acordo internacional, abandonar a caloria a 15°C, baseada na capacidade térmica da água, para definir uma caloria referida a uma quantidade de trabalho tal que

$$1 \text{ cal} = 4{,}1840 \text{ joules} \tag{5.13}$$

Isso se deve a que as quantidades de calor são mais exatamente medidas pelo método da "substituição", que consiste em medir a quantidade de trabalho elétrico (em joules) capaz de produzir no calorímetro a mesma elevação de temperatura que o fenômeno observado. A quantidade de trabalho elétrico equivalente ao calor a ser medido é dada por

$$w = EQ = IRIt = I^2 Rt \text{ joules} \tag{5.14}$$

onde I é a intensidade de uma corrente constante, expressa em ampères, que durante t segundos percorre uma resistência de R ohms imersa na água do calorímetro.

O joule e a caloria devem ser considerados como diferentes unidades da mesma grandeza, podendo-se medir uma quantidade de calor em joules e um trabalho em calorias. A caloria está sendo abandonada, permanecendo o joule como unidade de energia no Sistema Internacional (SI) utilizado como sistema legal no Brasil e em muitos países.

5.5 – ENERGIA INTERNA COMO FUNÇÃO DE ESTADO. EXPRESSÃO ANALÍTICA DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Viu-se, na seção 5.4, que calor e trabalho são formas diversas de energia. Por isso se podem medir quantidades de calor e trabalho fazendo uso da mesma unidade de energia. Isso equivale a tornar igual à unidade o fator de conversão *J*, na equação (5.11) de modo que, em qualquer transformação cíclica,

$$-w = q \tag{5.15}$$

$$q + w = 0 \tag{5.16}$$

Vamos agora mostrar que, como conseqüência da Primeira Lei da Termodinâmica, *a energia interna de um sistema é uma propriedade termodinâmica.*

Para tanto, será considerado um sistema simples cujos estados físicos fiquem determinados apenas por duas variáveis (x, y), sujeito a uma transformação cíclica 1A2B1, representada na Figura 5.5.

No caso mais geral, o calor q recebido pelo sistema pode ser o resultado de quantidades líquidas de calor que entram e saem do sistema e o mesmo se pode dizer do trabalho ($-w$) produzido.

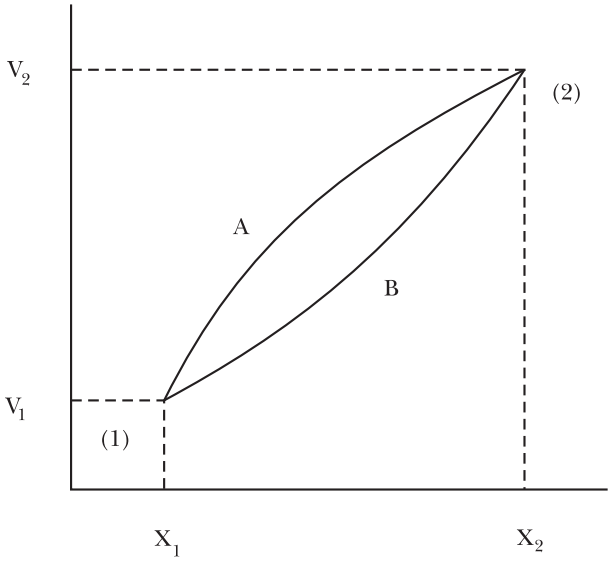


Figura 5.5 – A energia interna é função de estado

Mais precisamente, se dq e dw representam, respectivamente, quantidades infinitesimais de calor e trabalho, tem-se ao longo de um ciclo, em vez da equação (5.16),

$$\oint dq + \oint dw = 0 \tag{5.17}$$

$$\oint (dq + dw) = 0 \tag{5.18}$$

Mas, segundo foi visto na seção 1.17, a integral, ao longo de um ciclo, de uma diferencial exata é sempre nula. Por esta razão, o integrando $(dq + dw)$ deve ser uma diferencial exata que será representada por dU, sendo U, necessariamente, uma função termodinâmica $U(x, y)$. A esta propriedade, cuja existência já havia sido postulada na seção 5.3, denomina-se *energia interna* do sistema. Fica claro que

$$\oint dU = 0 \tag{5.19}$$

$$dU = dq + dw \tag{5.20}$$

onde dU é uma diferencial exata mas dq e dw, separadamente, não o são.

A equação (5.20) refere-se a uma etapa infinitesimal de um processo, mas para uma transformação finita entre os estados (1) e (2) do sistema tem-se:

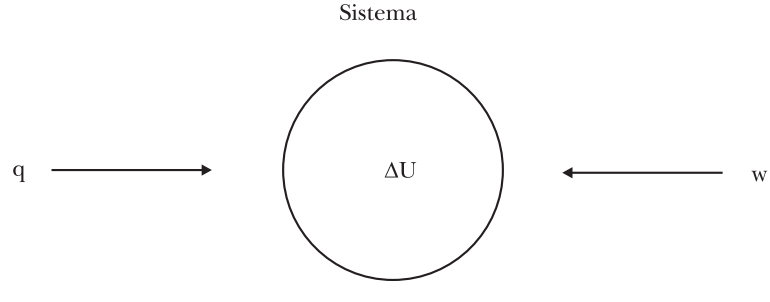
$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dq + \int_1^2 dw \tag{5.21}$$

$$U_2 - U_1 = q + w$$

$$\Delta U = q + w \tag{5.22}$$

As equações (5.19), (5.20) e (5.22) são expressões analíticas da Primeira Lei da Termodinâmica e são válidas para um sistema que não troca matéria com o meio externo (sistema fechado).

A equação (5.22) mostra que a energia se conserva em toda a transformação, pois o acréscimo ΔU de energia interna do sistema é igual a energia $(q + w)$ perdida pelo meio externo.



O emprego correto da equação (5.22) exige obediência ao significado atribuído a cada símbolo que figura nesta equação.

1) $\Delta U = U_2 - U_1$ é o acréscimo de energia interna do sistema. Este acréscimo pode ser positivo ou negativo: no primeiro caso, $U_2 > U_1$; no segundo, $U_2 < U_1$.

2) q representa calor *recebido* pelo sistema. Quando o calor é cedido pelo sistema, q é expresso por um número negativo e diz-se que o calor é negativo.

3) w representa trabalho *recebido* pelo sistema. Quando o trabalho é produzido pelo sistema, w é expresso por um número negativo e diz-se que o trabalho é negativo.

Exemplo 5.1

Um mol de oxigênio contido num cilindro provido de um pistão sem peso e sem atrito é aquecido de 25°C a 100°C sob a pressão constante de 1 atm:

$$O_2\ (g, 1\ atm, 25°C) = O_2\ (g, 1\ atm, 100°C)$$

Sabendo que a capacidade térmica média do oxigênio entre essas temperaturas é de 0,92 $kJ.kg^{-1}K^{-1}$, calcular w, q e ΔU.

Conforme será mostrado na seção 5.9, o trabalho realizado por um sistema cujo volume passa de V_2 a V_1 sob uma pressão constante P é expresso pelo produto:

$$w = -P(V_2 - V_1)$$

Por isso, admitindo comportamento ideal para o oxigênio

$$w = -P(V_2 - V_1) = -(PV_2 - PV_1) = -(nRT_2 - nRT_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

$$w = -1 \times 8{,}314 \times (373 - 298) = -623{,}55\ J$$

O calor recebido é dado por

$$q = 32 \times 10^{-3} \times 0{,}92 \times (373 - 298) = 2{,}208\ kJ$$

O acréscimo de energia interna será

$$\Delta U = q + w = 2208 + (-623{,}55) = 1584{,}45\ J$$

Exemplo 5.2

Água líquida a 100°C é encontrada no interior de um cilindro provido de um pistão sem peso e sem atrito sob uma pressão constante de 1 atm. Calcular w, q e ΔU para a vaporização de um mol de água nessa temperatura, isto é

$$H_2O\ (l, 100°C, 1\ atm) = H_2O\ (g, 100°C, 1\ atm)$$

sabendo que o calor de vaporização da água é de 2260 $J.g^{-1}$ a 100°C.

No caso de vaporização isotérmica de um líquido, obtém-se um valor aproximado do trabalho realizado desprezando o volume do líquido em presença do volume do vapor e admitindo que este se comporta como um gás ideal:

$$w = -P[V^{(g)} - V^{(l)}] \approx -PV^{(g)} = -nRT = 1 \text{ x } 8{,}314 \text{ x } 373 = -3101 \text{ J}$$

O calor recebido por mol de água vaporizada será

$$q = 18 \text{ x } 2260 = 4520 \text{ J}$$

e

$$\Delta U = q + w = 40680 + (-3101) = 37579 \text{ J}$$

Exemplo 5.3

Adiciona-se zinco a uma solução diluída de ácido sulfúrico contida num cilindro provido de um pistão sem peso e sem atrito sob a pressão de 1 atm. A temperatura inicial é de 25°C e verifica-se que 152 kJ devem ser removidos do sistema para que a temperatura final se mantenha idêntica à inicial, por unidade de reação representada por

$$Zn\ (s) + H_2SO_4\ (sol) = ZnSO_4\ (sol) + H_2\ (g)$$

Calcular w e ΔU por unidade de reação.

A variação de volume é praticamente igual ao volume de hidrogênio formado sob a pressão de 1 atm. Por isso,

$$w = -P[V_2 - V_1] \approx -PV^{(g)} = -nRT = 1 \text{ x } 8{,}314 \text{ x } 298 = -2478 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = 152000 + (-2478) = -154478 \text{ J}$$

5.6 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRIMEIRA LEI

Máquina é um sistema que sofre transformações cíclicas sucessivas. Ao cabo de um ciclo, a energia recebida do meio externo é a ele devolvida sob a mesma forma, ou sob forma diversa, e o sistema (ou a máquina) readquire o estado anterior. Uma máquina não é, portanto, um gerador, mas sim um *transformador* de energia, que retoma sempre o mesmo estado ao final de cada ciclo repetido indefinidamente.

Existem máquinas térmicas e não-térmicas. Como $\Delta U = 0$ ao termo de um ciclo, tem-se da equação (5.22) que

$$-w = q \qquad \text{(ciclo)}$$

ou

$$-\oint dw = \oint dq$$

significando que a soma algébrica das quantidades de trabalho produzidas pelo sistema é igual à soma algébrica das quantidades de calor recebidas do meio externo. Assim funciona uma máquina térmica.

Por outro lado, uma máquina não-térmica limita-se a converter uma forma de trabalho em outra forma de trabalho. Nesse caso,

$$\oint dq = 0$$

e também

$$\oint dw = 0$$

Portanto, numa máquina não-térmica é nula a soma algébrica das quantidades de trabalho produzidas: vale dizer que, ao se fechar um ciclo, o trabalho recebido pela máquina foi devolvido sob a mesma forma ou sob forma distinta. Assim, um "gerador" elétrico (dínamo) recebe trabalho mecânico e devolve trabalho elétrico, enquanto um motor elétrico realiza a transformação inversa.

Uma pilha, evidentemente, não é uma máquina, pois produz trabalho elétrico à custa de sua própria energia interna, sofrendo uma transformação permanente e cíclica, isto é,

$$-w = -\Delta U + q$$

Freqüentemente dá-se à Primeira Lei o seguinte enunciado: *é impossível construir um* perpetuum mobile *de primeira espécie,*[5] *isto é, uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito entregar ao meio externo uma quantidade de energia maior que a recebida.*

O efeito de tal máquina seria o de aumentar continuamente a energia do Universo, enquanto a máquina (isto é, o sistema) permaneceria sempre idêntica a si mesma.

Este enunciado pressupõe reconhecida a equivalência entre calor e trabalho, pois a palavra energia tem, nesse caso, o significado de trabalho e/ou calor.

A impossibilidade de realizar um *perpetuum mobile* e a constatação de equivalência entre calor e trabalho são aspectos diversos da mesma lei: a Lei da Conservação da Energia. Ambas são constatações empíricas que levam a definir energia interna como propriedade ou como função de estado de sistemas termodinâmicos.

Para que a máquina referida fosse realizável, seria necessário que o acréscimo de energia interna de um sistema entre dois estados, (1) e (2), dependesse do processo. Então, considerando novamente a Figura 5.5, se fosse possível ter

$$(\Delta U)_B > (\Delta U)_A$$

[5] O *perpetuum mobile* de primeira espécie se refere à Primeira Lei da Termodinâmica; o de segunda espécie se refere à Segunda Lei.

poder-se-ia levar o sistema de (1) a (2) pelo caminho *A* e de (2) a (1) pelo caminho *B*, completando um ciclo. No primeiro percurso, o meio externo perderia uma energia igual a $(\Delta U)_A$, mas no segundo receberia $(\Delta U)_B$. Encerrado o ciclo, o sistema recuperaria o estado inicial, mas não o meio externo, que teria ganho uma quantidade de energia igual a $(\Delta U)_B - (\Delta U)_A$, obtida do nada.

Ter-se-ia criado dessa forma um *perpetuum mobile* de primeira espécie, o que a experiência mostrou ser impraticável. Por essa razão é necessário que

$$(\Delta U)_A = (\Delta U)_B = \ldots = U_2 - U_1$$

o que dá à energia interna o caráter de uma propriedade termodinâmica.

Quando $q = 0$, a equação (5.22) dá

$$w = \Delta U$$

significando que, em toda a transformação adiabática, o trabalho recebido pelo sistema resulta em aumento de sua energia interna. Da mesma forma pode-se dizer que, em toda a transformação adiabática, o trabalho produzido pelo sistema é produzido à custa de diminuição da energia interna do sistema. Embora o trabalho não seja uma propriedade do sistema, ele se torna igual à variação de uma propriedade sob tais condições e fica, portanto, determinado pelos estados inicial e final do sistema.

Quando $w = 0$, tem-se

$$q = \Delta U$$

significando que, em toda a transformação em que nenhum trabalho é produzido, o calor recebido se converte integralmente em energia interna do sistema e, nessas condições, depende apenas dos estados inicial e final do sistema.

Quando $q = 0$ e $w = 0$, o sistema é dito isolado. Nesse caso, $\Delta U = 0$ ou U = constante. Portanto, embora possam ocorrer transformações no interior de um sistema isolado, a sua energia não se altera. Mas qualquer sistema pode ser considerado como constituído de subsistemas e, por isso, pode-se dizer que a energia total de um sistema isolado permanece constante, quaisquer que sejam as trocas de energia entre os subsistemas que o compõem. Num sistema isolado, a soma dos acréscimos de energia das diversas partes integrantes do sistema é nula ou

$$\sum \mathrm{dU} = 0$$

Generalizando, no caso de se considerar o Universo como um sistema isolado, podemos dizer que a energia total do mesmo deve permanecer constante.

5.7 – ENERGIA TOTAL E ENERGIA INTERNA

No caso mais geral, a energia total de um sistema fechado é dada pela soma de três parcelas: a energia cinética E_c, a energia potencial E_P, e a energia interna U:

$$E = E_c + E_P + U \qquad (5.23)$$

Nada se pode saber a respeito do valor absoluto de cada uma destas formas de energia, mas as suas variações são mensuráveis, isto é,

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_P + \Delta U \tag{5.24}$$

ΔE_c e ΔE_P são determinadas pelas variações das coordenadas mecânicas do sistema (velocidade e posição) e ΔU pelas variações das coordenadas termodinâmicas.

Em Termodinâmica Química só se consideram as variações de energia interna. O sistema é considerado em repouso e livre de campos de força, só atuando sobre ele uma pressão uniforme em todos os pontos da superfície.

A energia interna, por sua vez, pode ser considerada como constituída pela soma das seguintes contribuições:

$$U = U_0 + \sum_i (e_c)_i + \sum_i (e_P)_i \tag{5.25}$$

O primeiro termo $U_0 = m_0 c^2$ é a energia da massa em repouso, segundo Einstein, a qual é independente do estado termodinâmico do sistema; o segundo é a energia cinética de todas as partículas (moléculas, átomos, partículas subatômicas) que constituem o sistema; o terceiro é a energia potencial das mesmas partículas.

As trocas de trabalho e de calor com o meio externo alteram a energia cinética e a energia potencial das partículas que constituem o sistema e alteram, por isso, seu conteúdo de energia interna. Contudo, não há, no sistema, um conteúdo de calor e um conteúdo de trabalho; calor e trabalho só se manifestam, como tais, na fronteira entre o sistema e o meio externo.

Quando se faz referência a um reservatório de trabalho ou a um reservatório de calor não se deve entender que tais sistemas possuem um conteúdo de trabalho ou de calor. O que esses reservatórios possuem, na verdade, é energia interna que pode ser trocada com o sistema, objeto de estudo, sob forma de trabalho ou de calor, devido a um vínculo especial que propositadamente se estabeleceu entre o sistema e os reservatórios.

Pela mesma razão, deve-se evitar a expressão "energia química". A liberação de calor ou de trabalho durante uma reação química não significa que haja nos sistemas um conteúdo distinto de energia que pudesse ser caracterizado como "química". Um resultado importante da Primeira Lei foi justamente mostrar que não existem diferentes formas de energia interna (térmica, química, elétrica, magnética etc.), mas uma única grandeza constituída pela energia cinética e potencial dos corpúsculos que constituem o sistema. A troca dessa energia intrínseca entre os diversos sistemas é que se manifesta sob a forma de calor ou sob diversas formas de trabalho.

5.8 – TRABALHO E CALOR NÃO SÃO PROPRIEDADES

Ao transformar-se um sistema de um estado inicial (1) a um estado final (2), a soma $(q + w)$ entre o calor e o trabalho recebido pelo sistema é independente do processo *A*, *B*, *C*, ... que une os dois estados, pois é sempre igual à variação $\Delta U = U_2 - U_1$ da energia interna do sistema.

$$\Delta U = q_A + w_A = q_B + w_B = q_c + w_c = ... \quad (5.26)$$

Fica claro que as quantidades q e w não são propriedades do sistema porque assumem valores distintos em cada um dos possíveis caminhos *A*, *B*, *C*,... entre os mesmos estados (1) e (2). Calor e trabalho são grandezas em trânsito na fronteira entre o sistema e o meio externo. Elas produzem variações de energia interna do sistema, mas não existem como tais no interior do sistema. Não se pode falar em calor do sistema ou trabalho do sistema da mesma forma como nos referimos à temperatura ou ao volume do sistema.

À mesma conclusão se chega pelo exame da equação diferencial

$$dU = dq + dw \quad (5.20)$$

onde dU é uma diferencial exata e exata é também $(dq + dw)$, mas não dq e dw separadamente, que significam apenas pequenas quantidades de calor e trabalho trocadas entre o sistema e meio externo.

Por isso, a integral de dU entre limites é uma integral de ponto

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

ao passo que as integrais das diferenciais inexatas dq e dw são integrais de linha e dependem do caminho de integração, isto é,

$$\int_1^2 dq = q \qquad \int_1^2 \mathrm{d}w = w$$

Embora não sejam propriedades termodinâmicas, verifica-se que, sob certas condições *restritivas* impostas ao sistema, q e w tornam-se iguais a variações de certas propriedades e assim seus valores ficam determinados apenas pelos estados inicial e final do sistema. De fato, já havíamos visto que, num processo em que se impede a troca de calor, $w = \Delta U$ e num processo em que se impede a troca de trabalho, $q = \Delta U$.

É oportuno mostrar agora, mediante dois exemplos, que trabalho e calor dependem do processo.

Primeiro exemplo – seja uma mistura de propano e ar que dá, por combustão, gás carbônico e vapor de água. Considere-se uma unidade de reação

$$C_3H_8\ (g) + 5O_2\ (g) = 3CO_2\ (g) + 4H_2O\ (g)$$

na qual os reagentes constituem o estado inicial e os produtos o estado final, ambos na temperatura de 25°C. Dentre os múltiplos processos possíveis entre os dois estados, são escolhidos apenas dois.

a) A reação é conduzida a volume constante numa bomba calorimétrica. Nenhum trabalho é produzido e o calorímetro recebe 2218 kJ. Nesse caso, como $w = 0$, toda a energia libertada aparece sob a forma de calor, isto é,

$$\Delta U = q + w = -2218 \text{ kJ}$$

b) A reação é conduzida num motor de explosão ou na câmara de combustão de uma turbina a gás. Nesse caso, uma parte da energia libertada aparece sob forma de trabalho e o restante sob forma de calor, dependendo a relação entre ambas do rendimento da máquina térmica. Se esse for de 20%,

$$\Delta U = q + w = -1774{,}4 + (-443{,}6) = -2218 \text{ kJ}$$

Segundo exemplo – seja a reação em que zinco metálico reduz os íons Cu^{2+} de uma solução a cobre metálico. Considerando uma unidade de reação a 25°C,

$$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (a = 1) = Zn^{2+}\ (a = 1) + Cu\ (s)$$

onde se supõem unitárias as atividades iônicas na solução. Dois processos podem ser considerados.

a) Limalha de zinco é adicionada à solução de $CuSO_4$ num reator aberto colocado no interior de um calorímetro. Nenhum trabalho é produzido ($w = 0$), pois a reação se processa sem variação de volume, mas o calorímetro recebe 215 kJ. Então,

$$\Delta U = q + w = 215 \text{ kJ}$$

b) A mesma reação pode ser conduzida num reator de tipo especial chamado célula galvânica. Trata-se, no caso, da pilha de Daniell, constituída de dois eletrodos, um formado por um bastão de zinco mergulhado numa solução de íons Zn^{2+} (a = 1) e outro formado por um bastão de cobre imerso numa solução de íons Cu^{2+} (a = 1), estando as duas soluções separadas por uma membrana porosa que impede a difusão dos solutos. Nessas condições, a célula adquire uma força eletromotriz $E = 1{,}10$ V que impele elétrons gerados no eletrodo de zinco em direção ao eletrodo de cobre, quando um condutor externo é intercalado entre ambos (Figura 5.6).

Se a célula for ligada a um motor elétrico que funcione com uma tensão $\dot{E} < 1{,}10$ V, será produzido um trabalho elétrico que se pode converter na elevação de um peso. Além disso, se a célula funcionar em condições de perfeita reversibilidade, isto é, $\dot{E} = E - dE$, o trabalho produzido será o maior possível e igual a 212,27 kJ por unidade de reação. Mas, enquanto funciona, a célula pode ser colocada no interior de um calorímetro e verifica-se que este recebe apenas 2,73 kJ. Tem-se então

$$\Delta U = q + w = -2{,}73 + (-212{,}27) = -215 \text{ kJ}$$

Entre estes dois processos extremos, o primeiro irreversível (reator comum) e o segundo perfeitamente reversível (célula galvânica funcionando em equilíbrio) pode-se imaginar uma infinidade de processos de reversibilidade imperfeita para os quais q está entre – 215 kJ e 2,73 kJ, enquanto w fica entre zero e – 212,27 kJ. Mas, em todos eles, $\Delta U = -215$ kJ.

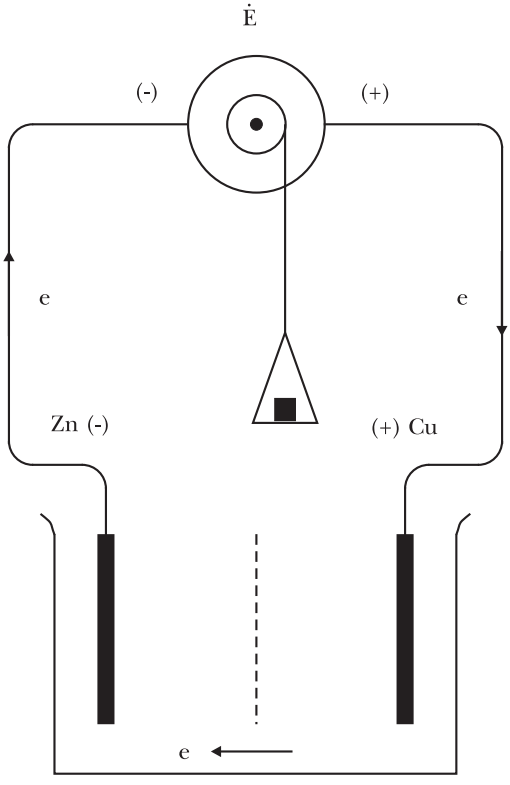


Figura 5.6 – Reação química e trabalho elétrico

5.9 – TRABALHO DE EXPANSÃO NUMA TRANSFORMAÇÃO REVERSÍVEL

A maior parte das transformações termodinâmicas é constituída de transformações *termelásticas*. Sob esse nome se entendem transformações em que, além das possíveis trocas de calor com o meio externo, a *única* forma de trabalho que pode ser produzida pelo sistema é o elástico, proveniente da variação de volume sob uma pressão constante ou variável. Esse trabalho é também conhecido como *trabalho de expansão* ou *trabalho PV*.

Tome-se como exemplo o caso de um gás encerrado num cilindro provido de um pistão de área A, sem peso, que se desloca sem atrito (Figura 5.7). Seja P a pressão do gás e $\dot{P}$ a pressão externa. É preciso lembrar que todo o trabalho produzido em Termodinâmica é produzido por forças externas ao sistema. A força externa que atua sobre o pistão é $\dot{F} = \dot{P}A$ e o trabalho realizado por esta força, quando o pistão sofre um deslocamento ds em direção oposta à força será, de acordo com a equação (5.1)

$$dw = \dot{F}\, cos\, \theta\, ds$$

ou

$$dw = -\dot{F} ds \tag{5.27}$$

porque $\theta = 180°$ e $cos\, \theta = -1$.

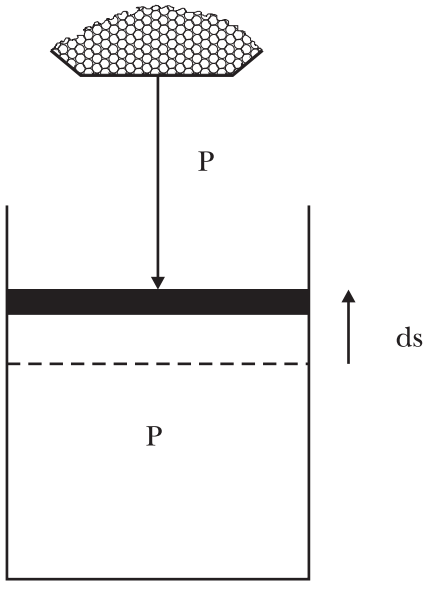


Figura 5.7 – Trabalho de expansão de um gás

Este trabalho se traduz no aumento de energia potencial do meio externo, dizendo-se que o sistema *produziu* trabalho, isto é, entregou energia ao meio externo sob a forma de trabalho. De acordo com a convenção por nós adotada, trabalho entregue pelo sistema ao meio externo é uma quantidade negativa em relação ao sistema.

$$dw = -\dot{F}ds = -\dot{P}Ads = -\dot{P}dV$$

Vê-se então que o trabalho elástico ou de expansão entregue pelo sistema ao meio externo durante uma variação infinitesimal de volume é expresso por

$$dw = -\dot{P}dV \tag{5.28}$$

podendo ser positivo quando $dV < 0$ (contração), ou negativo quando $dV > 0$ (expansão).

Chega-se ao mesmo resultado quando o sistema é um líquido ou um sólido, de forma arbitrária, sujeito a uma pressão uniforme $\dot{P}$, como acontece com os corpos imersos na atmosfera (Figura 5.8). Se a fronteira de um sistema de área A sofresse em todos os pontos o mesmo deslocamento ds, o acréscimo infinitesimal de volume seria $dV = Ads$ e o trabalho seria, neste caso, também $dw = -\dot{P}dV$.

Já se sabe que um trabalho realizado por um sistema entre dois estados depende do processo, ou seja, da maneira como a expansão é conduzida. Dois casos limites serão aqui considerados relativamente à expansão de um gás a temperatura constante.

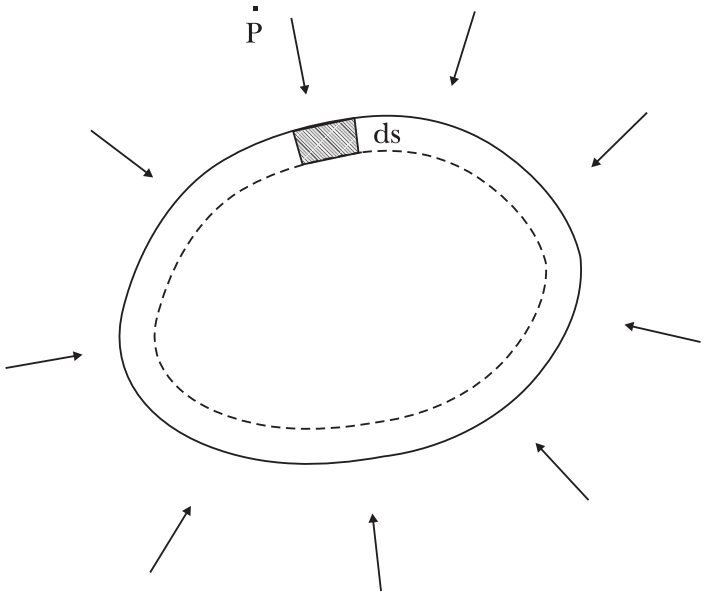


Figura 5.8 – Trabalho de expansão de um sólido

Primeiro caso: $\dot{P} = 0$. O gás expande contra o vácuo (expansão livre) e não produz trabalho. A transformação é rápida e irreversível porque ocorre num sistema em total desequilíbrio com o meio externo e também em desequilíbrio interno. Devido à rapidez da expansão, estabelecem-se gradientes e pressão e de temperatura no interior do gás, de sorte que não se podem mais caracterizar estados do sistema durante a expansão.

Segundo caso: $\dot{P} = P \pm dP$. Este é outro caso extremo. Agora o gás está *quase* em equilíbrio com o meio externo e, conforme o sinal de dP, o volume aumenta ou diminui de uma quantidade dV até se estabelecer o equilíbrio ($\dot{P} = P$).

Tal situação pode ser realizada, com certa aproximação, quando a pressão externa é exercida por uma carga de areia, cujos grãos podem ser removidos ou adicionados um a um (Figura 5.7).

O trabalho produzido durante uma variação infinitesimal de volume será, então,

$$dw = -\dot{P}dV = -(P \pm dP)\, dV = -\mathrm{PdV} \pm dPdV \tag{5.29}$$

Mas o produto ($dPdV$) pode ser desprezado por ser um infinitésimo de segunda ordem, obtendo-se

$$dw = -PdV \tag{5.30}$$

O processo elementar descrito pode ser repetido indefinidamente e o sistema expande ou é comprimido por etapas infinitesimais, em cada uma das quais $\dot{P} = P - dP$ na expansão e $\dot{P} = P + dP$ na compressão.

Embora cada etapa e cada trabalho infinitesimal PdV se realize por efeito de um desequilíbrio momentâneo (remoção ou acréscimo de um grão de areia), o equilíbrio é sempre recuperado ao final de cada etapa. O sistema evolui percorrendo uma sucessão de estados de equilíbrio alternados por pequenos desequilíbrios. No diagrama P-V da Figura 5.9, o sistema percorre uma linha quebrada que, no limite, tende a uma linha contínua representativa de um processo em equilíbrio, ou *reversível*, extremamente lento.

O trabalho total produzido numa transformação reversível do sistema entre os volumes V_1 e V_2 será dado pela soma ou pela integral dos sucessivos trabalhos infinitesimais $-PdV$, em cada um dos quais se supõe P constante

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV \tag{5.31}$$

de modo que o trabalho produzido é negativo quando $V_2 > V_1$ (expansão) e positivo quando $V_2 < V_1$ (compressão).

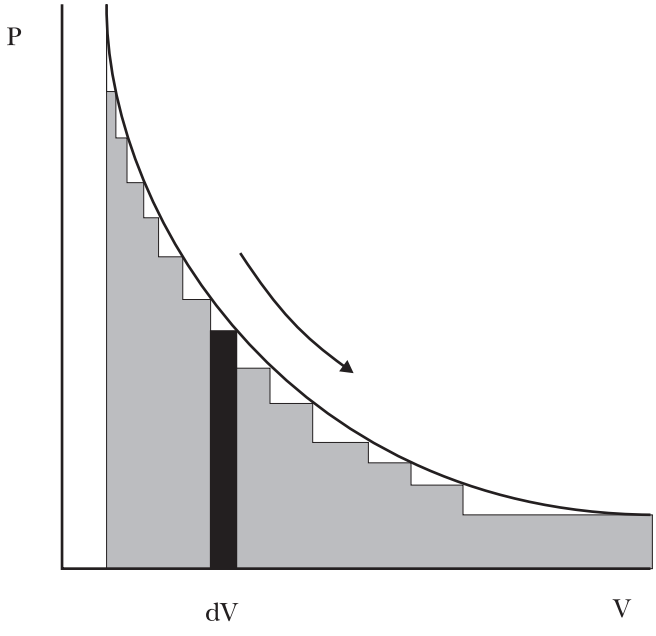


Figura 5.9 – Processo reversível como limite, para o qual tende a soma de processos irreversíveis infinitesimais

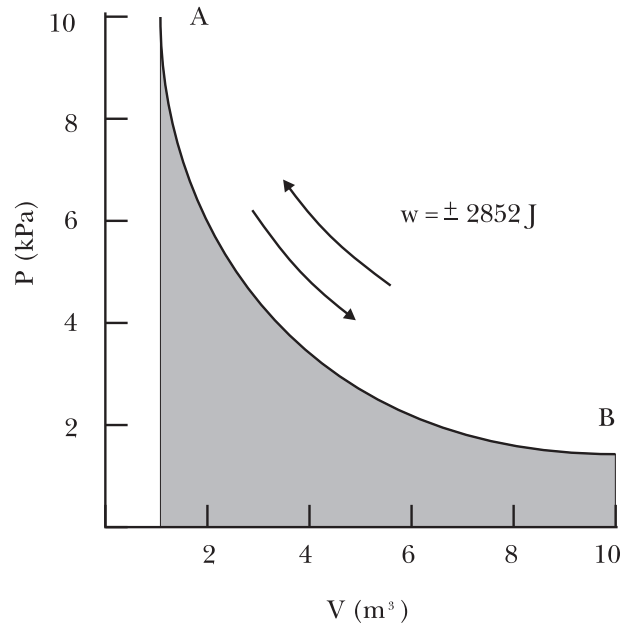


Figura 5.10 – Expansão e compressão reversível e isotérmica de um gás ideal

Compreende-se agora a importância do conceito de reversibilidade termodinâmica, pois é só num processo reversível que *o trabalho de expansão pode ser expresso em função da pressão P do sistema* (que é uma variável termodinâmica) *em vez da pressão P do meio externo.*

Consideremos uma certa massa (0,5 mol) de gás ideal mantido em equilíbrio em um reservatório térmico a 25°C (298 K). Os estados de equilíbrio do gás nessa temperatura são representados pelos pontos da isoterma *AB*, no plano *P-V* da Figura 5.10, e uma transformação reversível do gás é descrita pela sucessão desses pontos, tanto na expansão $A \rightarrow B$ como na compressão $B \rightarrow A$.

Partindo de um estado inicial de coordenadas $V_1 = 1$ m³, $P_1 = 10$ kPa e chegando a um estado $V_2 = 10$ m³, $P_2 = 1$ kPa; o trabalho envolvido nesta expansão reversível será representado graficamente pela área situada sob a hipérbole *AB* e expresso analiticamente pela integral

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5.32}$$

pois em qualquer estado de equilíbrio do gás ideal, $P = nRT/V$, onde T é constante por ser isotérmica a transformação. Tem-se, então,

$$w = -0{,}5 \times 8{,}314 \times 298 \times \ln\left(\frac{10}{1}\right) = -2852 \text{ J}$$

enquanto o trabalho envolvido na compressão será igual a 2852 J.

Entre os dois casos extremos analisados, um completamente irreversível ($\dot{P} = 0$) e o segundo perfeitamente reversível ($\dot{P} = P \pm dP$), a transformação do gás pode ocorrer de maneira mais ou menos irreversível.

Supondo agora que se faça variar a carga de areia sobre o pistão por colheradas ao invés de grãos, em cada etapa irreversível,

$$\dot{P} = P \pm \Delta P$$

e o trabalho envolvido será – PΔV em vez de – PdV. Pela mesma razão, a soma desses trabalhos será $\sum$ (– $\dot{P}$dV) em vez de $\int$ – *PdV*.

Na Figura 5.11, compara-se o trabalho numa expansão reversível com o trabalho numa expansão constituída por quatro etapas irreversíveis. Na Figura 5.12 compara-se o trabalho numa compressão reversível com o trabalho numa compressão constituída por quatro etapas irreversíveis.

Resumindo:

a) um processo reversível pode ser considerado como o limite para o qual tende uma soma de processos irreversíveis infinitesimais;

b) num processo reversível, o trabalho produzido entre dois estados é o maior possível e o trabalho consumido na transformação inversa é o menor possível para as condições sob as quais se verifica a transformação. Além disso, esses trabalhos são idênticos, mas de sinais opostos.

c) num processo irreversível, o trabalho produzido é sempre menor e o trabalho consumido sempre maior que na transformação reversível correspondente. O trabalho produzido por um sistema pode variar desde um valor nulo ($w = 0$) até o valor máximo ($w = w_r$), ou seja,

$$|w| \leq |w_r| \tag{5.33}$$

conforme o grau de reversibilidade com que se conduz o processo.

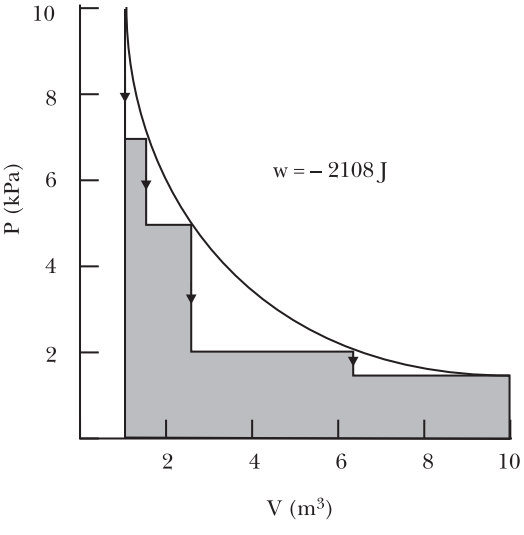


Figura 5.11 – Expansão irreversível de um gás ideal (T = constante)

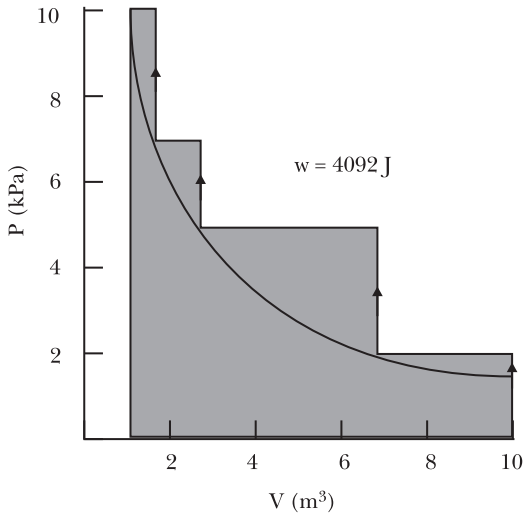


Figura 5.12 – Compressão irreversível de um gás ideal (T = constante)

Um processo reversível é uma idealização, é um caso limite do qual os processos naturais podem se aproximar mais ou menos. Esses são sempre irreversíveis, pois ocorrem em conseqüência de desequilíbrios entre sistema e meio externo ou de desequilíbrios internos.

Voltando à expressão do trabalho elástico num processo reversível,

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV \tag{5.31}$$

Como PdV não é uma diferencial exata, a equação (5.31) é uma integral de linha e o seu valor depende do caminho de integração. Inúmeros são os processos reversíveis mediante os quais o sistema pode evoluir entre o estado inicial de coordenadas V_1, P_1, T_1 e o estado final de coordenadas V_2, P_2, T_2. A pressão P do sistema não é função exclusiva do volume, mas depende também da temperatura, que pode tomar os mais diversos valores enquanto o volume passa de V_1 a V_2.

Por isso, o trabalho realizado depende do processo reversível considerado, isto é, dos estados de equilíbrio pelos quais passou o sistema entre os estados inicial e final. Dois processos, A e B, estão representados na Figura 5.13 e os trabalhos realizados serão, respectivamente,

$$-w_A = \int_{A1}^{2} PdV = \text{área sob 1A2} \qquad -w_B = \int_{B1}^{2} PdV = \text{área sob 1B2}$$

$$-w_{ciclo} = \oint PdV = \int_{A V_1}^{V_2} PdV + \int_{B V_2}^{V_1} PdV = \text{área do ciclo}$$

Se o mesmo ciclo fosse percorrido no sentido inverso ao dos ponteiros do relógio, o trabalho realizado seria igual, porém de sinal positivo. Num ciclo 1A2A1 em que o trajeto percorrido é o mesmo tanto na expansão como na compressão, o trabalho realizado é nulo.

A integração da equação (5.31) pode ser efetuada gráfica ou analiticamente. No primeiro caso, devem ser fornecidos os dados experimentais que relacionam a pressão P ao volume V do sistema como se obtém, por exemplo, num "diagrama indicador" de uma máquina a vapor. No segundo caso, é preciso conhecer a equação de estado do sistema simples considerado (gás, líquido, sólido) da qual se obtém a relação $P(V, T)$ necessária à integração.

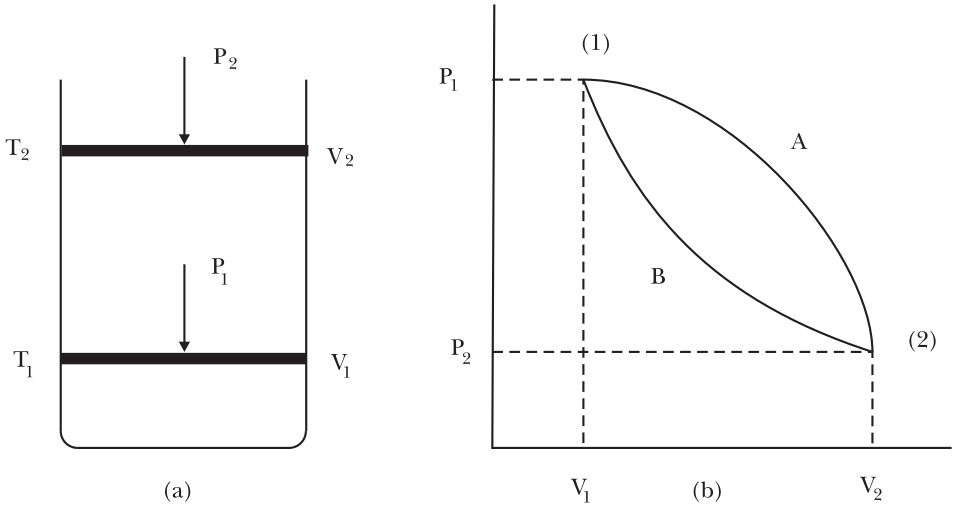


Figura 5.13 – Trabalho depende do processo

Dois casos particulares são de especial importância na integração analítica da equação (5.31):

1) num processo isobárico (P = constante) e

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

2) num processo isotérmico (T = constante), a pressão de um sistema simples é função exclusiva do volume e a relação $P(V)$ é dada pela respectiva equação de estado:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} -P(V)dV$$

Assim, no caso de um gás ideal, $P = nRT/V$ e a integração dá o resultado já encontrado anteriormente (5.32).

O trabalho de expansão de um sistema simples pode ser expresso em função dos respectivos *coeficientes térmicos*. Como $V(T, P)$, tem-se

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$PdV = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Mas lembrando da seção 1.19, que os coeficientes de dilatação e de compressibilidade são, respectivamente,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

obtém-se

$$PdV = PV(\alpha dT - \beta dP) \tag{5.34}$$

No caso particular de um gás ideal, $PV = nRT$, $\alpha = 1/T$, $\beta = 1/P$, resultando

$$PdV = nRdT - VdP \tag{5.35}$$

expressão que pode ser obtida diretamente de $PV = nRT$ por diferenciação.

Integrando a equação (5.35), obtém-se

$$w = -nR\int_{T_1}^{T_2} dT + nRT\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \tag{5.36}$$

Conforme o processo for isobárico ou isotérmico, tem-se sucessivamente:

$$w = -nR(T_2 - T_1)$$

$$w = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Tratando-se de líquidos ou sólidos, equações empíricas que fornecem α e β, em termos de T e P, podem ser inseridas na equação (5.34). Contudo, se os intervalos de temperatura e de pressão não forem muito grandes, pode-se admitir constância dos coeficientes térmicos e também do volume do sistema condensado. Nessas circunstâncias, a integração da equação (5.34) dá

$$w = -\alpha V\int_{T_1}^{T_2} PdT + \beta V\int_{P_1}^{P_2} PdP \tag{5.37}$$

Conforme o processo for isobárico ou isotérmico, ter-se-á sucessivamente:

$$w = -\alpha VP(T_2 - T_1) \tag{5.38}$$

$$w = \frac{\beta V}{2}(P_2^2 - P_1^2) \tag{5.39}$$

Do que foi dito, conclui-se que, embora o trabalho trocado com o meio externo entre dois estados do sistema dependa do processo reversível que une esses estados, ele fica determinado pelas coordenadas destes estados *se certas condições restritivas forem impostas ao sistema*, como é o caso dos processos que se desenvolvem sobre uma isóbara ou sobre uma isoterma.

5.10 – OUTRAS FORMAS DE TRABALHO

Na expressão do trabalho mecânico

$$dw = Fds$$

a força F é um fator de ação enquanto o deslocamento ds é um fator de extensão.

Diversas formas de trabalho podem ser realizadas por um sistema, conforme a natureza destes fatores. Em geral, para uma etapa infinitesimal de um processo reversível,

$$dw = ydx$$

onde y é um fator intensivo e dx é um fator extensivo.

Numa transformação termelástica, o único trabalho envolvido é o de variação de volume[6]

$$dw = -PdV$$

onde para um $dV > 0$, tem-se $dw < 0$.

Um fio elástico, cujo comprimento L sofre um acréscimo dL, sob uma tensão τ, troca com o meio externo um trabalho

$$dw = \tau dL$$

onde, para um $dL > 0$, tem-se $dw > 0$ uma vez que trabalho é entregue ao sistema quando o fio é tracionado.

Um líquido, cuja superfície σ sofre um acréscimo $d\sigma$ sob uma tensão superficial γ, troca com o meio externo um trabalho

$$dw = \gamma d\sigma$$

[6] O sinal negativo é utilizado tendo em vista a convenção estabelecida, segundo a qual o trabalho entregue pelo sistema ao meio externo é negativo.

onde, para um $d\sigma > 0$ tem-se $dw > 0$, pois trabalho é entregue ao sistema para que haja aumento da superfície de um líquido.

Além desses casos em que o trabalho está associado ao deslocamento da "fronteira" do sistema, pode-se considerar ainda o trabalho magnético e o trabalho elétrico, definidos a seguir.

Um sólido magnético, cujo momento magnético I sofre um acréscimo dI num campo magnético de intensidade H, troca com o meio externo um trabalho

$$dw = HdI$$

onde, para um $dI > 0$ tem-se $dw > 0$.

Uma célula galvânica, cuja carga Q sofre um acréscimo dQ, sendo E a força eletromotriz da célula, troca com o meio externo um trabalho

$$dw = EdQ$$

onde, para um $dQ > 0$, tem-se $dw > 0$, pois para "carregar" uma célula um trabalho deve ser entregue ao sistema.

Entretanto, quando a célula funciona em regime de "descarga", ela entrega trabalho ao meio externo. Por isso se pode escrever, alternativamente,

$$dw = -EdQ = Edj$$

onde dj representa a carga elétrica recebida pelo meio externo, isto é $dj = -dQ$.

5.11 – EXPRESSÃO COMPLETA DA PRIMEIRA LEI

Além do trabalho de expansão $-PdV$, um sistema pode trocar com o meio externo um trabalho de outra natureza (γdA, EdQ, etc.), representado por dw'. Então, nesse caso,

$$dw = -PdV + dw' \tag{5.40}$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV + w' \tag{5.41}$$

Ao trabalho *não-elástico* w' dá-se, em geral, o nome de trabalho *útil*, embora o trabalho de expansão seja tão útil como qualquer outro. A expressão completa da Primeira Lei será, portanto,

$$dU = dq - PdV + dw' \tag{5.42}$$

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV + w' \tag{5.43}$$

No entanto, as transformações termelásticas são as mais comuns e, para essas,

$$dU = dq - PdV \qquad (dw' = 0) \tag{5.44}$$

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (w' = 0) \tag{5.45}$$

5.12 – TRABALHO ELÉTRICO NUMA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA REVERSÍVEL

Embora conduzidas usualmente em reatores que estão em equilíbrio térmico e mecânico com o meio externo, as reações químicas são processos *irreversíveis*, porque são conseqüência de um desequilíbrio químico responsável por uma irreversibilidade interna do sistema.

Certas reações químicas, todavia, podem ser conduzidas reversivelmente em reatores especiais, chamados células galvânicas, nos quais uma parcela considerável da energia interna se liberta sob a forma de trabalho elétrico.

A força eletromotriz E de uma célula galvânica é uma propriedade intensiva cujo valor depende da composição química, da temperatura e da pressão do sistema.

Suponha que a célula esteja sujeita a uma força contra-eletromotriz, $\dot{E}$, que pode variar mediante o deslocamento de um cursor, *C*, ao longo de uma resistência, *AB*, alimentada por uma bateria de serviço, de força eletromotriz E_s (Figura 5.14).

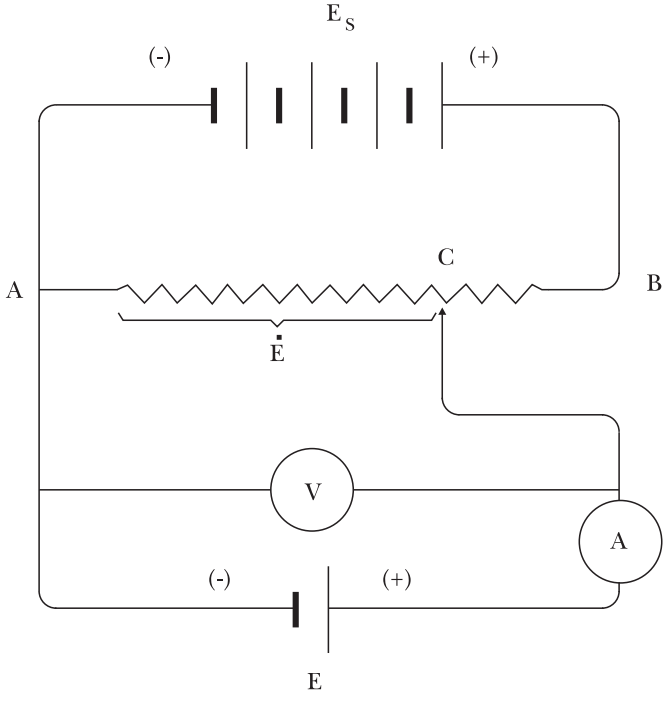


Figura 5.14 – Funcionamento reversível de uma célula galvânica

Nessas condições, o trabalho trocado pela célula com o meio externo será

$$dw' = -\dot{E}dj \tag{5.46}$$

onde dj é a quantidade de eletricidade recebida pelo meio externo representado, no caso, pela bateria de serviço.

Os seguintes casos limites podem ser considerados em relação ao funcionamento da célula:

1) $\dot{E} = 0$. Neste caso, os eletrodos da célula estão ligados em curto-circuito e a célula descarrega sem produzir nenhum trabalho, liberando toda a energia interna sob forma de calor, tal como se a reação se processasse num reator comum. A transformação é, então, rápida e irreversível, pois ocorre num sistema em completo desequilíbrio com o meio externo, ao mesmo tempo em que se estabelecem desequilíbrios de concentração e de temperatura no interior da célula, cujos estados ficam assim indefinidos.

2) $\dot{E} = E \pm dE$. Este é, também, um caso limite. A célula funciona quase em equilíbrio e, conforme o sinal de dE, a célula sofre descarga ou recarga. O trabalho elétrico trocado com o meio externo será, então,

$$dw' = -\dot{E}dj = -(E \pm dE)\,dj = -Edj \pm dEdj$$

Mas o produto $dEdj$ pode ser desprezado por ser um infinitésimo de segunda ordem, tendo

$$dw' = -Edj \tag{5.47}$$

Nessas condições, $\dot{E}$ é substituído por E na expressão do trabalho. O processo é quase estático, *reversível* e extremamente lento.

Tome novamente, como exemplo, a célula de Daniell, na qual se processa, durante a descarga, a reação

$$Zn(s) + Cu^{2+}(a = 1) = Zn^{2+}\ (a=1) + Cu(s)$$

O trabalho elétrico produzido por uma unidade de reação, numa amostra suficientemente grande do sistema para que sua composição não se altere e, desta forma, E permaneça constante, será

$$w = \int_1^2 -Edj = -Ej \tag{5.48}$$

Mas, representando por z o número de elétrons produzidos por uma conversão molecular, a quantidade de eletricidade produzida por uma unidade de reação será

$$j = \bar{N}\,ze = zF \tag{5.49}$$

onde $F = \bar{N}e$ é a carga de um mol de elétrons chamado *faraday* e equivalente a 96487 coulombs. Introduzindo a equação (5.49) na (5.48)

$$w = - zFE \qquad (5.50)$$

Este é o trabalho máximo produzido pela descarga da célula durante a reação direta, igual ao trabalho mínimo consumido na recarga que acompanha a reação inversa.

No caso da célula de Daniell, $z = 2$ e $E = 1{,}10$ V. Por isso,

$$w = - 2 \text{ x } 96487 \text{ x } 1{,}10 = - 212{,}3 \text{ kJ}$$

Entre os dois casos extremos de completa irreversibilidade e de reversibilidade perfeita, diversos graus de irreversibilidade podem ser verificados, conforme o grau de desequilíbrio entre a célula e o meio externo (bateria de serviço). Em todos esses casos,

$$\dot{E} = \text{E} \pm \Delta\text{E}$$

e o trabalho entregue ao meio externo na descarga ou recebido do meio externo na recarga será dado por $- nF\dot{E}$, que é menor que $- nFE$, na descarga, e maior que $- nFE$ na recarga.

5.13 – EFEITO TÉRMICO DE UMA TRANSFORMAÇÃO

Já tendo discorrido sobre a troca de energia entre o sistema e o meio externo sob a forma de trabalho, deve-se voltar agora a atenção à troca de energia sob a forma de calor.

Ao calor q recebido pelo sistema dá-se, em geral, o nome de efeito térmico da transformação. O efeito térmico se diz positivo quando o calor recebido é positivo ($q > 0$) e negativo quando o calor recebido é negativo ($q < 0$): no primeiro caso a transformação é endotérmica e no segundo é exotérmica.

A troca de calor entre o sistema e o meio externo é sempre o efeito exclusivo de uma diferença de temperatura T do sistema e a temperatura $\dot{T}$ do meio externo.

Em processo reversível, $\dot{T} = T \pm dT$ em cada etapa infinitesimal durante a qual uma quantidade dq de calor é recebida ou cedida pelo sistema.

Em processo reversível e isotérmico, o sistema é posto em contato com um reservatório de calor (calorímetro) de grande capacidade térmica, de modo que $\dot{T}$ = constante apesar das trocas de calor. Em processo reversível, não-isotérmico, em cada etapa infinitesimal o sistema deve ser posto em contato com sucessivos reservatórios de calor de temperaturas $T \pm dT$; $T \pm 2dT$; $T \pm 3dT$; etc.

Do calor q recebido por um sistema, só a parte que se converte em energia cinética das partículas manifesta-se sob a forma de um aumento de temperatura, enquanto a parcela que se converte em energia potencial das partículas manifesta-se sob a forma de variação de volume, de pressão ou de composição (reação química). À primeira parcela dá-se o nome de calor *sensível*, à segunda de calor *latente*.

Calores de fusão, vaporização, sublimação, de mudanças de forma cristalina são calores latentes, pois são medidos isotermicamente nas temperaturas de fusão, vaporização, sublimação e transição respectivamente. Em todas essas mudanças de fase, verificam-se variações das forças intermoleculares e, portanto, da energia potencial das partículas quando essas se transferem de uma a outra fase.

O calor de reação pode ser considerado, igualmente, um calor latente, pois corresponde às variações de energia potencial que sofrem os átomos ao se transferirem das moléculas-reagentes para as moléculas-produto.

Os calores latentes das mudanças de fase são medidos reversivelmente, pois o sistema é mantido em equilíbrio térmico e mecânico com o meio externo. O mesmo não acontece com o calor de reação, embora haja equilíbrio térmico e mecânico com o meio externo, porque a reação química é conseqüência de um desequilíbrio interno ou de uma irreversibilidade interna do sistema. Como se viu, só numa célula galvânica uma reação química pode evoluir reversivelmente.

5.14 – ENTALPIA

Além da energia interna ou intrínseca, U, todo o sistema possui uma energia elástica, PV, resultante do volume V que ocupa sob a pressão P. A energia PV pode ser considerada como o trabalho necessário para gerar um volume V sob uma pressão P.

A duas quantidades U e PV encontram-se freqüentemente associadas nas equações termodinâmicas. Por isso, Gibbs (1875) introduziu uma nova função de estado denominada entalpia (do grego *en*, em + *thalpein*, quente), definida como a soma destas duas quantidades:

$$H = U + PV \tag{5.51}$$

Embora seja uma propriedade composta, a entalpia mostrou-se mais importante que a energia interna, principalmente no estudo dos fenômenos que se realizam sob pressão constante.

A entalpia é uma propriedade extensiva, pois U e PV também o são. Em qualquer transformação, o acréscimo de entalpia de um sistema será

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{5.52}$$

e, se a transformação for isobárica,

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V \tag{5.53}$$

Um acréscimo infinitesimal de entalpia é uma diferencial exata, expressa por

$$dH = dU + PdV + VdP \tag{5.54}$$

Mas numa transformação termelástica, dU é dado por

$$dU = dq - PdV \qquad (dw' = 0) \tag{5.55}$$

que, introduzida na equação (5.54), leva a

$$dH = dq + VdP \qquad (dw' = 0) \tag{5.56}$$

A integração dessas equações dá, respectivamente,

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (w' = 0) \tag{5.57}$$

$$\Delta H = q + \int_{P_1}^{P_2} VdP \qquad (w' = 0) \tag{5.58}$$

É evidente que, se a transformação for acompanhada de produção de trabalho útil, além do trabalho PdV, as equações (5.55) e (5.56) passam a

$$dU = dq - PdV + dw'$$

$$dH = dq + VdP + dw'$$

5.15 – EFEITO TÉRMICO SOB CONDIÇÕES RESTRITIVAS

Trabalho e calor trocados entre o sistema e o meio externo, numa transformação entre dois estados, dependem do processo, ou seja, dos estados intermediários pelos quais passa o sistema.

Contudo, sob determinadas condições impostas ao sistema, calor e trabalho tornam-se iguais a variações de propriedades termodinâmicas e passam a depender apenas dos estados inicial e final do sistema.

Assim, nas transformações termelásticas em que o volume permanece constante, a equação (5.55) dá

$$dU_V = dq_V \qquad (dw' = 0) \tag{5.59}$$

ou

$$\Delta U_V = q_V \qquad (w' = 0) \tag{5.60}$$

Portanto, em toda a transformação isométrica em que nenhum trabalho útil é produzido, o acréscimo de energia interna do sistema é igual ao calor recebido.

Nas transformações termelásticas em que a pressão permanece constante, obtém-se, em virtude da equação (5.56),

$$dH_p = dq_p \qquad (dw' = 0) \tag{5.61}$$

$$\Delta H_p = q_p \qquad (w' = 0) \tag{5.62}$$

Portanto, em toda a transformação isobárica em que nenhum trabalho útil é produzido, o acréscimo de entalpia do sistema é igual ao calor recebido.

As equações (5.60) e (5.62), válidas para qualquer processo, reversível ou irreversível, são de grande importância prática e mostram que a *calorimetria* é um dos mais importantes recursos experimentais da Termodinâmica.

5.16 – COEFICIENTES TÉRMICOS: CAPACIDADE TÉRMICA A VOLUME CONSTANTE E A PRESSÃO CONSTANTE

Seja um sistema simples (fechado, homogêneo e de composição constante) que recebe uma quantidade q de calor quando sua temperatura varia de T_1 a T_2. O quociente

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} \tag{5.63}$$

é a capacidade térmica média do sistema no intervalo de temperatura $T_2 - T_1$, e o seu valor depende não só deste intervalo como também da temperatura T em torno da qual se situa o intervalo.

A verdadeira capacidade térmica numa temperatura T é o quociente diferencial

$$C = \frac{dq}{dT} \tag{5.64}$$

onde dT é um intervalo infinitesimal de temperatura em torno da temperatura T considerada.

Mas a quantidade de calor recebida por um sistema simples, entre duas temperaturas, depende do processo, isto é, dos valores da pressão e da temperatura entre estas temperaturas.

Numa transformação termelástica,

$$dq_V = dU_V \tag{5.59}$$

$$dq_P = dH_P \tag{5.61}$$

o que nos permite definir dois valores unívocos da capacidade térmica numa dada temperatura: a capacidade térmica a volume constante, C_V, e a capacidade térmica a pressão constante, C_P:

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{5.65}$$

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{5.66}$$

Estes coeficientes dependem ambos da temperatura T em torno da qual é tomado o intervalo dT; além disso, o primeiro depende do volume constante, V, que a substância ocupa e o segundo, da pressão constante, P, sob a qual a substância é mantida.

$$C_V(T, V) \qquad C_P(T, P)$$

A capacidade térmica é uma propriedade extensiva e para comparar capacidades térmicas de diferentes substâncias é necessário referi-las à mesma massa. Define-se, por isso, a capacidade térmica por unidade de massa (calor específico) e a capacidade térmica por mol (capacidade térmica molar).

A capacidade térmica molar a pressão constante, $\overline{C}_P$, é sempre maior que a capacidade térmica a volume constante, $\overline{C}_V$, numa dada temperatura. Esta diferença é, em geral, pequena nos sólidos e líquidos por terem pequeno coeficiente de dilatação, mas atinge cerca de 8 joules nos gases.

Em particular, nos gases ideais, como será mostrado na seção 5.21,

$$\overline{C}_P - \overline{C}_V = R = 8{,}314\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

e admite-se também que $\overline{C}_P$ e $\overline{C}_V$ dos gases ideais não variam com a temperatura.

A Tabela 5.1 dá os valores de $\overline{C}_P$ e $\overline{C}_V$, assim como da razão

$$\gamma = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_V} \tag{5.67}$$

para diversos gases, na temperatura de 25°C.

De maneira aproximada, verifica-se que os gases de mesma atomicidade possuem a mesma capacidade térmica molar na temperatura ambiente e esta aumenta com a atomicidade (Tabela 5.2).

Devido à pequena densidade dos gases, a sua capacidade térmica por unidade de volume é muito reduzida em relação à dos recipientes que os contêm. Por essa razão, grandes volumes de gás devem ser usados na determinação de $\overline{C}_P$. No método de Regnault (1862), uma quantidade conhecida de gás flui, sob pressão constante, no interior de uma espiral de cobre imersa num banho quente, de temperatura constante, e depois por uma outra espiral imersa na água de um calorímetro de capacidade térmica conhecida. A elevação de temperatura do calorímetro permite calcular a capacidade térmica do gás.

TABELA 5.1 – CAPACIDADES TÉRMICAS DE GASES, A 25°C, EXPRESSAS EM $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Gás	$\overline{C}_P$	$\overline{C}_V$	$\overline{C}_P - \overline{C}_V$	$\gamma = \overline{C}_P / \overline{C}_V$
Ar	20,79	12,47	8,32	1,67
He	20,79	12,47	8,32	1,67
Hg	20,79	12,47	8,32	1,67
H_2	28,87	20,54	8,33	1,41
O_2	29,50	21,13	8,37	1,40
N_2	29,04	20,71	8,33	1,40
Cl_2	34,52	25,69	8,83	1,34
NO	29,75	21,38	8,37	1,39
CO	29,16	20,79	8,37	1,40
HCl	29,50	20,96	8,54	1,41
H_2O	33,10	24,81	8,29	1,33
CO_2	37,49	28,95	8,54	1,29
N_2O	39,04	30,50	8,54	1,28
SO_2	39,33	30,54	8,79	1,29
NH_3	36,11	27,49	8,62	1,31
CH_4	35,98	27,57	8,41	1,31
C_2H_6	53,18	44,56	8,62	1,19

TABELA 5.2 – VALORES APROXIMADOS DA CAPACIDADE TÉRMICA DOS GASES A 25°C

Gases	$\overline{C}_P$	$\overline{C}_V$	$\gamma = \overline{C}_P / \overline{C}_V$
(1) Monoatômicos He, Ne, Ar, Hg	12,6	20,9	1,66
(2) Diatômicos H_2, N_2, NO, HCl	20,9	29,3	1,40
(3) Triatômicos CO_2, N_2O, SO_2	29,3	37,7	1,29

A determinação de C_V não pode ser efetuada por escoamento do gás e prefere-se determinar a razão (5.67) que nos dá C_V quando C_P já for conhecido. A razão entre as capacidades térmicas pode ser determinada pelo método de Clément e Desormes (1812) ou, mais simplesmente, pelo método de Kundt (1868), que se baseia na determinação da velocidade de propagação, no gás considerado, de uma onda sonora de freqüência conhecida.

Uma estimativa aproximada da capacidade térmica molar dos gases pode ser feita com o auxílio do princípio da equipartição da energia, segundo o qual

$$\overline{C}_V = L_t \frac{R}{2} + L_r \frac{R}{2} + L_v R \tag{5.68}$$

onde L_t, L_r, L_v representam o número de graus de liberdade de translação, rotação e vibração da espécie molecular considerada.

A capacidade térmica molar depende, portanto, da atomicidade e da estrutura das moléculas. Assim, as moléculas monoatômicas (gases nobres, vapores metálicos) possuem apenas energia cinética de translação, a qual correspondem três graus de liberdade. Então, segundo a equação (5.68),

$$\overline{C}_V = \frac{3R}{2} = 12{,}47 \ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Moléculas diatômicas possuem, além disso, mais dois graus de liberdade de rotação e, admitindo que elas se comportem como rotores rígidos (destituídos de vibração),

$$\overline{C}_V = \frac{5R}{2} = 20{,}78 \ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

O aumento de $\overline{C}_V$ com a atomicidade pode ser atribuído ao acréscimo de outros graus de liberdade rotatórios e vibratórios. Em geral, quanto mais complexa a molécula, maior será a capacidade térmica molar, mais acentuada será a influência da temperatura sobre este valor e menor a razão $\overline{C}_P / \overline{C}_V$.

O diagrama da Figura 5.15 dá a variação de C_V com a temperatura para alguns gases. Esta dependência não pode ser explicada com os recursos da teoria cinética. O princípio da equipartição da energia é apenas um caso limite da teoria quântica da capacidade térmica que, levando em conta a existência de níveis energéticos na molécula e a distribuição estatística das moléculas entre esses níveis, permite uma interpretação perfeita da variação da capacidade térmica com a temperatura.

A variação da capacidade térmica de um gás, num certo intervalo de temperatura, acima da temperatura ambiente, pode ser expressa mediante uma série de potências crescentes da temperatura absoluta.

$$\overline{C}_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \tag{5.69}$$

onde α, β, γ, ... são constantes empíricas características do gás considerado (Tabela 5.3).

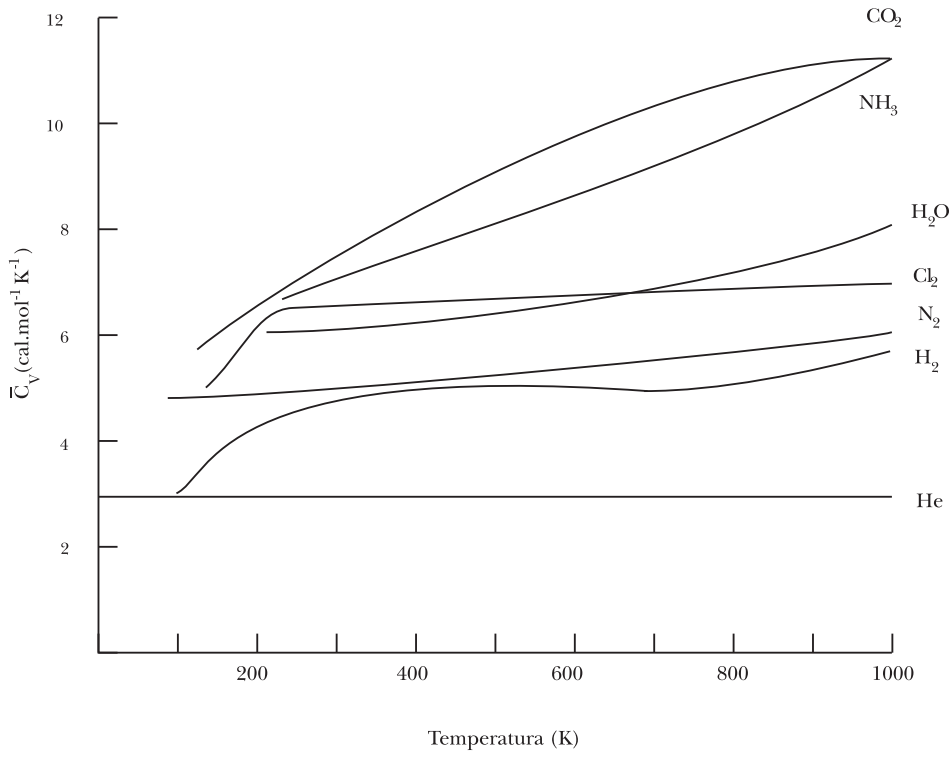


Figura 5.15 – Capacidade térmica molar de gases e temperatura

As seguintes séries exponenciais empíricas

$$\bar{C}_P = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^{-2}$$

$$\bar{C}_P = \alpha'' + \beta'' T + \gamma'' T^{-1/2}$$

são também utilizadas em lugar de (5.69) e dão valores mais exatos quando a curva experimental $\bar{C}_P(T)$ tem maior curvatura a temperaturas moderadas do que a altas temperaturas.

TABELA 5.3 – CAPACIDADE TÉRMICA MOLAR DE GASES, A PRESSÃO DE 1 atm, SEGUNDO $\overline{C}_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$ (J.K^{-1}MOL^{-1}) APLICÁVEL ENTRE 300 E 1500 K

Gases	α	β x 10^3	γ x 10^6	δ x 10^9
H_2	29,066	– 0,837	2,012	–
O_2	25,501	13,611	– 4,255	–
N_2	26,983	5,912	– 0,388	–
Cl_2	31,968	10,142	– 4,038	–
CO	26,535	7,682	– 1,172	–
HCl	28,167	1,810	1,547	–
H_2O	30,204	9,933	1,117	–
CO_2	26,761	42,258	– 14,247	–
N_2O	27,317	43,995	– 14,941	–
SO_2	25,719	57,907	– 38,087	8,606
SO_3	25,426	98,479	– 40,530	–
NH_3	25,895	32,581	– 3,046	–
CH_4	17,451	60,459	1,117	– 7,205
C_3H_8	– 5,058	308,503	– 161,779	33,309

Exemplo 5.4

Calcular a capacidade térmica molar do vapor de água a 100°C e pressão de 1 atm, comparando-a com a capacidade térmica molar da água líquida nas mesmas condições.

Da Tabela 5.3 tira-se para H_2O (*g*)

$$\overline{C}_P = 30{,}204 + 9{,}933 \text{ x } 10^{-3} T + 1{,}117 \text{ x } 10^{-6} T^2$$

A 100°C ou 373 K, deve-se ter

$$\overline{C}_P = 30{,}204 + 9{,}933 \text{ x } 10^{-3} \text{ x } 373 + 1{,}117 \text{ x } 10^{-6} (373)^2$$

$$\overline{C}_P = 34{,}06 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Este é um valor muito inferior à capacidade térmica molar da água líquida, nas mesmas condições, que se aproxima de 75,3 J.K^{-1}mol^{-1}.

Dulong e Petit (1819) mostraram que a capacidade térmica dos elementos no estado sólido, isto é, a capacidade térmica de um mol de átomos de um elemento cristalino é igual, aproximadamente, a 26,8 $J.K^{-1}mol^{-1}$, na temperatura ambiente. Para a capacidade térmica a volume constante tem-se, na mesma temperatura, um valor mais constante igual a 24,69 $J.K^{-1}mol^{-1}$.

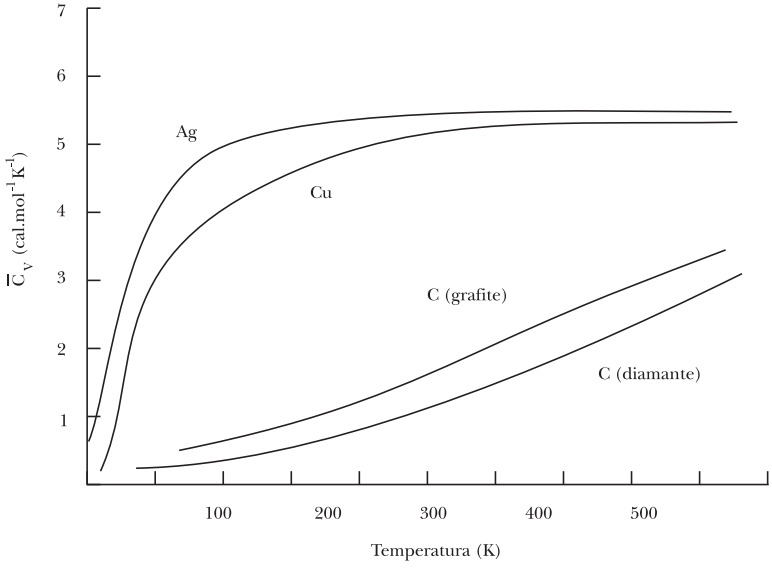


Figura 5.16 – Capacidade térmica molar de elementos sólidos e temperatura

Um elemento sólido pode ser considerado como um retículo tridimensional ocupado por átomos independentes, vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. Cada átomo pode vibrar segundo as três dimensões do espaço e a cada modo de vibração corresponde um grau de liberdade. De acordo com modelo proposto por Einstein, um mol de sólido pode ser considerado como sendo um conjunto de 3 $\overline{N}$ osciladores harmônicos vibrando em fase. Segundo o princípio da equipartição da energia, cada grau de liberdade vibracional contribui com R por mol para a capacidade térmica, resultando

$$\overline{C}_V = 3R = 24{,}94\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 5{,}96\ \text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Este é, contudo, o valor limite de $\overline{C}_V$ para altas temperaturas, como mostra a Figura 5.16. A mecânica clássica não consegue explicar a variação de $\overline{C}_V$ com a temperatura e só com o recurso da mecânica quântica se consegue deduzir a função $\overline{C}_V(T)$, segundo soluções apresentadas, sucessivamente, por Einstein (1907) e Debye (1912).

Debye mostrou que a temperaturas próximas do zero absoluto $\overline{C}_V$ é proporcional ao cubo da temperatura, segundo

$$\overline{C}_V = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \tag{5.70}$$

onde θ é a chamada *temperatura de Debye* do elemento, usualmente da ordem de 100 a 400 K.

TABELA 5.4 – CAPACIDADE TÉRMICA MOLAR DE SÓLIDOS SEGUNDO
$\overline{C}_P = a + bT - cT^2$ (J.K^{-1}mol^{-1}) APLICÁVEL ENTRE 273 K E O PONTO DE FUSÃO, OU ATÉ 1273 K

Sólidos	α	$\beta \times 10^3$	$c \times 10^{-6}$
Al	20,08	13,47	–
Al_2O_3	92,38	37,53	2,1861
CaO	41,84	20,25	0,4519
$CaCO_3$	82,34	49,75	1,2870
$C_{(grafite)}$	11,18	10,95	0,4891
Cu	22,76	6,12	–
CuO	45,48	14,96	0,6301
Pb	24,14	8,45	–
PbO	43,22	13,31	–
Ag	23,43	6,28	–
AgCl	40,17	38,87	–
Zn	21,97	11,30	–
ZnO	47,70	6,07	0,7632
ZnS	53,60	3,97	0,8142

Para metais como Cu e Ag, que são maleáveis e de baixo ponto de fusão, θ é pequeno e $\overline{C}_V$ cresce rapidamente na região de baixas temperaturas. Ao contrário, elementos que só a altas temperaturas alcançam o valor limite de $\overline{C}_V$ possuem uma temperatura de Debye muito alta: é o caso do diamante, para o qual $\theta = 1860$ K. Este comportamento é característico dos elementos sólidos cujos átomos se encontram fortemente ligados entre si.

A variação da capacidade térmica molar dos sólidos e líquidos com a temperatura, sejam elementos ou combinações, é dada, também, por uma exponencial empírica como no caso dos gases e sua forma mais conveniente é

$$\overline{C}_P = a + bT - cT^{-2} \tag{5.71}$$

aplicável num certo intervalo de temperatura acima da temperatura ambiente (Tabela 5.4).

5.17 – VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE UMA SUBSTÂNCIA A PRESSÃO CONSTANTE

Já se sabe que o acréscimo de entalpia de um sistema submetido a uma transformação termelástica, sob pressão constante, é igual ao calor recebido:

$$\Delta H_P = q_P \qquad (w' = 0) \tag{5.62}$$

Considerando uma fase (sólida, líquida ou gasosa) de uma substância pura, que é aquecida sob pressão constante entre as temperaturas T_1 e T_2, tem-se, em virtude da equação (5.66):

$$dH_P = C_P dT \tag{5.72}$$

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{5.73}$$

Tratando-se de um mol de gás, $\overline{C}_P$, varia com a temperatura segundo a equação empírica (5.69). Por isso,

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots) dT$$

$$\Delta H_P = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\beta(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\gamma(T_2^3 - T_1^3) + \ldots \tag{5.74}$$

Tratando-se de um mol de um sólido, utiliza-se a equação (5.71) e obtém-se

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT - cT^{-2})\, dT$$

$$\Delta H_P = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \ldots \tag{5.75}$$

A capacidade térmica média entre duas temperaturas, T_1 e T_2, será:

$$\langle C_P \rangle = \frac{\Delta H_P}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_P dT}{T_2 - T_1} \tag{5.76}$$

Exemplo 5.5

Um mol de vapor de água é aquecido sob pressão constante de 1 atm, de 100°C a 200°C. Calcular ΔH e a capacidade térmica molar média do vapor de água entre estas temperaturas sendo dado

$$H_2O\,(g) \qquad \overline{C}_P = 30{,}20 + 9{,}93 \times 10^{-3}\,T + 1{,}12 \times 10^{-6} T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Utilizando a equação (5.74)

$$\Delta H_P = 30{,}20 \times 100 + \frac{1}{2} \times 9{,}93 \times 10^{-3}[(473)^2 - (373)^2] + \frac{1}{3} \times 1{,}12 \times 10^{-6}[(473)^3 - (373)^3]$$

$$\Delta H_P = 3020 + 4{,}96 \times 10^{-3}\,[84600] + 0{,}37 \times 10^{-6}\,[53928700] = 3460\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\left\langle \overline{C}_P \right\rangle = \frac{\Delta H_P}{T_2 - T_1} = \frac{3460}{100} = 34{,}6\ \ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Exemplo 5.6

Um mol de alumina é aquecido de 25°C a 100°C sob pressão constante. Calcular ΔH e a capacidade térmica molar média da alumina entre essas temperaturas sendo dado

$$Al_2O_{3(s)} \qquad \overline{C}_P = 92{,}38 + 37{,}53 \times 10^{-3} T - 2{,}19 \times 10^{6} T^{-2}$$

Utilizando a equação (5.75)

$$\Delta H_P = 92{,}38 \times 75 + \frac{1}{2} \times 37{,}53 \times 10^{-3}[(373)^2 - (298)^2] + 2{,}19 \times 10^{6}[(373)^{-1} - (298)^{-1}]$$

$$\Delta H_P = 6928{,}5 + 18{,}76 \times 10^{-3}[50325] + 2{,}19 \times 10^{6}[-0{,}674 \times 10^{-3}] = 6396\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\left\langle \overline{C}_P \right\rangle = \frac{\Delta H_P}{T_2 - T_1} = \frac{6396}{75} = 85{,}3\ \ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

O calor específico médio da alumina entre estas mesmas temperaturas será

$$\left\langle c_P \right\rangle = \frac{85{,}3}{102} = 0{,}84\ \ \text{J.K}^{-1}\text{g}^{-1}$$

Considere-se agora a variação de entalpia de uma substância sob a pressão constante de 1 bar, num intervalo mais amplo de temperatura, desde o zero absoluto, onde a entalpia é H_0, até uma temperatura T, onde a entalpia é H_T. Essas entalpias são desconhecidas, mas a variação de entalpia é igual ao calor recebido pela substância entre as duas temperaturas, isto é,

$$(H_T - H_0)_P = q_P \tag{5.77}$$

incluindo etapas correspondentes ao aquecimento de cada uma das fases (calores sensíveis) e etapas correspondentes às mudanças de fase (calores latentes).

Tratando-se de uma substância que se encontra sob a forma de gás na temperatura T e pressão de 1 bar, a equação (5.77) compreende as seguintes etapas, a partir do zero absoluto:

$$(H_T - H_0) = \Delta H \text{ (sólido)} + \Delta H \text{ (fusão)} + \Delta H \text{ (líquido)} + \Delta H \text{ (vaporização)} + \Delta H \text{ (gás)}$$

ou, sob a forma mais condensada,

$$(H_T - H_0)_P = \sum \int C_P dT + \sum \Delta H \tag{5.78}$$

A primeira parcela (calores sensíveis) diz respeito aos acréscimos de entalpia das diversas fases (sólido, líquido, gás), os quais dependem das capacidades térmicas das fases e do intervalo de temperatura considerado nos termos da equação (5.73).

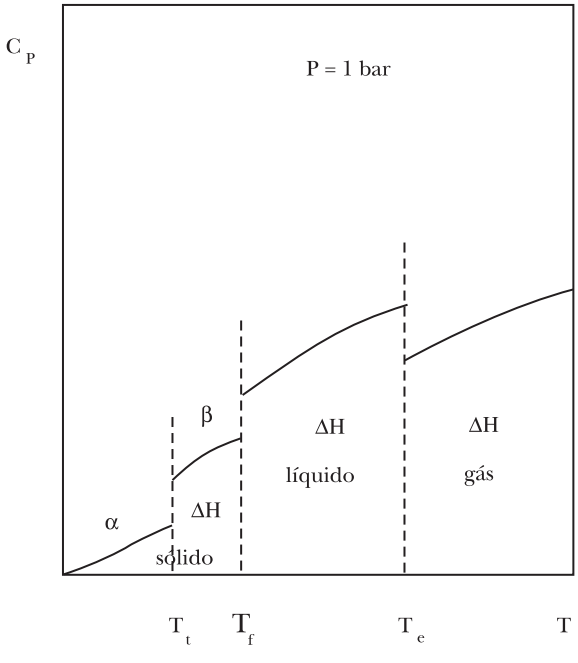


Figura 5.17 – Capacidade térmica e temperatura

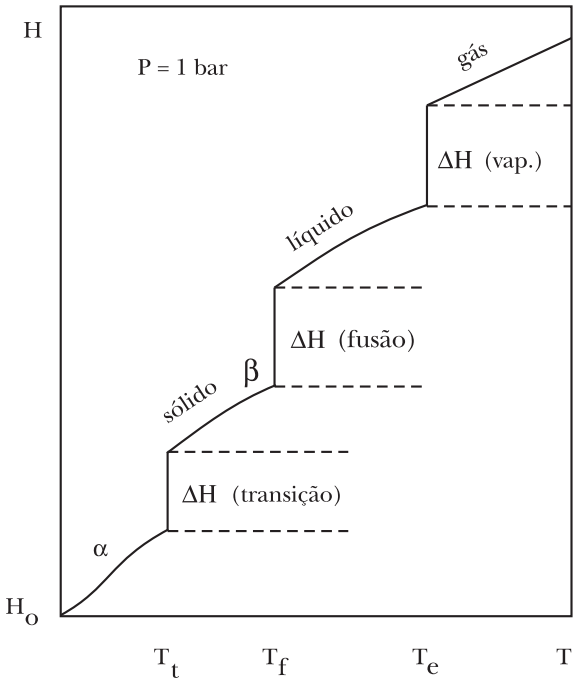


Figura 5.18 – Entalpia e temperatura

A segunda parcela (calores latentes) corresponde às entalpias de mudança de fase. Freqüentemente, um sólido puro se apresenta sob duas ou mais formas cristalinas, cada qual devendo ser considerada como uma fase sólida distinta. A temperatura constante em que um sólido α se converte num sólido β chama-se temperatura de transição. As entalpias de mudança de fase correspondem aos seguintes calores latentes:

a) entalpia de transição ou calor de transição na temperatura de transição T_t

$$\Delta H_t = H^{(\beta)} - H^{(\alpha)}$$

b) entalpia de fusão ou calor de fusão na temperatura de fusão T_f

$$\Delta H_f = H^{(l)} - H^{(s)}$$

c) entalpia de vaporização ou calor de vaporização na temperatura de ebulição T_e

$$\Delta H_v = H^{(g)} - H^{(l)}$$

As curvas do diagrama da Figura 5.17 dão a variação da capacidade térmica das diversas fases com a temperatura. As áreas sob essas curvas dão os valores de ΔH de cada fase, segundo a equação (5.73).

O diagrama da Figura 5.18 indica os sucessivos acréscimos de entalpia da substância, desde o zero absoluto, somando os calores sensíveis e os calores latentes.

Os diagramas mostram que, nas temperaturas de mudança de fase, verificam-se saltos de capacidade térmica e de entalpia. Note-se que a capacidade térmica da fase gasosa é inferior à da fase líquida. O calor de vaporização e, em menor grau, o calor de fusão, dão as maiores contribuições para o acréscimo de entalpia de uma substância.

Exemplo 5.7

Um mol de água é vaporizado a 100°C sob a pressão constante de 1 bar. A seguir, o vapor é aquecido até 200°C sob a mesma pressão. Calcular ΔH e ΔU do processo.

1) H_2O (l, 100°C, 1 bar) = H_2O (g, 100°C, 1 bar)

Sendo de 2260 kJ/kg o calor de vaporização da água a 100°C

$$\Delta H_P = 18 \times 10^{-3} \times 2260 \times 10^3 = 40670 \text{ J}$$

Desprezando o volume do líquido (18 mL) diante do volume do vapor (30586 mL) e considerando esse como um gás ideal,

$$P\Delta V = P\,[V^{(g)} - V^{(l)}] \approx PV^{(g)} = nRT = 1 \times 8{,}314 \times 373 = 3101 \text{ J}$$

$$\Delta U_P = \Delta H_P - P\Delta V = 40670 - 3101 = 37569 \text{ J}$$

2) H_2O (g, 100°C, 1 bar) = H_2O (g, 200°C, 1 bar)

O cálculo de ΔH desta transformação já foi feito na seção 5.17, tendo-se obtido

$$\Delta H_P = 3460 \text{ J.mol}^{-1}$$

Para calcular $P\Delta V$ considera-se o vapor d'água como um gás ideal:

$$P\Delta V = P\,(V_2 - V_1) = \text{nR}\,(T_2 - T_1) = 1 \times 8{,}314 \times 100 = 831{,}4 \text{ J}$$

$$\Delta U_P = \Delta H_P - P\Delta V = 3460 - 831{,}4 = 2628{,}6 \text{ J}$$

A variação global de entalpia e de energia interna será

$$\Delta H_P \text{ (global)} = 40670 + 3460 = 44130 \text{ J}$$

$$\Delta U_P \text{ (global)} = 37569 + 2628{,}6 = 40197{,}6$$

A diferença entre estes dois valores é igual ao trabalho realizado:

$$-w = P\Delta V = \Delta H_P - \Delta U_P = 44130 - 40197{,}6 = 3932{,}4 \text{ J}$$

5.18 – OUTROS COEFICIENTES TÉRMICOS

Já foram definidos dois coeficientes térmicos de um sistema simples: a capacidade térmica a volume constante e a capacidade térmica a pressão constante:

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{5.65}$$

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{5.66}$$

Estes coeficientes térmicos de temperatura correspondem a calores sensíveis e representam quantidades de calor necessárias para aumentar de um grau a temperatura do sistema, a volume constante no primeiro caso, a pressão constante no segundo caso.

Mais dois coeficientes térmicos de um sistema podem ser definidos, ambos correspondentes a calores latentes: o coeficiente térmico de volume e o coeficiente térmico de pressão, ou seja,

$$\left(\frac{dq}{dV}\right)_T = l_T \tag{5.79}$$

$$\left(\frac{dq}{dP}\right)_T = h_T \tag{5.80}$$

O primeiro representa a quantidade de calor necessária para aumentar de uma unidade o volume do sistema a temperatura constante. O segundo exprime a quantidade de calor necessária para aumentar de uma unidade a pressão do sistema a temperatura constante. Este último é sempre negativo, pois para se ter um acréscimo de pressão $(dP > 0)$, a temperatura constante, é necessário retirar calor do sistema $(dq < 0)$.

Em sistemas cuja composição varia por efeito de uma *reação química*, manifesta-se um calor latente de reação a que correspondem dois coeficientes térmicos: estes são o coeficiente térmico de reação a temperatura e volume constantes e o coeficiente térmico de reação a temperatura e pressão constantes, isto é,

$$\left(\frac{dq}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = Q_{T,V} \tag{5.81}$$

$$\left(\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{d}\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = Q_{T,P} \tag{5.82}$$

O primeiro representa a quantidade de calor que se deve comunicar ao sistema quando a reação avança uma unidade no sentido reagentes → produtos, permanecendo constantes T e V; o segundo tem o mesmo significado, permanecendo porém constantes T e P. Conhecidos, respectivamente, como calor de reação a volume constante e calor de reação a pressão constante, esses coeficientes são positivos nas reações endotérmicas ($dq > 0$) e negativos nas reações exotérmicas ($dq < 0$). A sua determinação é objeto da Termoquímica.

Os coeficientes térmicos de volume l_T e de pressão h_T podem ser relacionados também com as funções U e H, como será mostrado a seguir.

Numa transformação termelástica,

$$dq = dU + PdV \qquad (dw' = 0) \tag{5.83}$$

Mas o estado de um sistema simples fica determinado por duas variáveis apenas e, por isso,

$$U(T,V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Introduzindo esta equação em (5.83)

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \tag{5.84}$$

Dividindo por dV sob condição de temperatura constante, vem

$$l_T = \left(\frac{dq}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \tag{5.85}$$

O coeficiente l_T é uma propriedade intensiva que tem a dimensão de pressão e resulta da soma da pressão P, que atua sobre o sistema, e da quantidade intensiva $(\partial U/\partial V)_T$ chamada pressão interna. A pressão interna tem origem nas forças de atração intermolecular, como foi visto na dedução da equação de van der Waals, onde é expressa por $a/\overline{V}^2$. A quantidade $(\partial U/\partial V)_T$ corresponde ao aumento de energia potencial das moléculas quando se afastam, vencendo as forças de atração molecular, como acontece numa mudança de fase. A pressão interna atinge valores elevados nos sólidos e nos líquidos, é menor nos gases reais e torna-se nula nos gases ideais (seção 5.20).

A equação (5.84) pode ser escrita, então, sob a forma

$$dq = C_V dT + l_T dV \tag{5.86}$$

Numa segunda alternativa, tem-se:

$$dq = dH - VdP \qquad (dw' = 0) \tag{5.87}$$

Analogamente, para um sistema simples,

$$H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Introduzindo esta equação em (5.87)

$$dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \tag{5.88}$$

Dividindo por dP sob condição de temperatura constante,

$$h_T = \left(\frac{dq}{dP}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \tag{5.89}$$

O coeficiente h_T é uma propriedade extensiva que tem a dimensão de volume e resulta da diferença entre a quantidade extensiva $(\partial H/\partial P)_T$ e o volume V do sistema.

A equação (5.88) pode ser escrita, então, sob a forma

$$dq = C_P dT + h_T dP \tag{5.90}$$

5.19 – DIFERENÇA ENTRE C_P E C_V

A capacidade térmica a pressão constante de uma substância é maior que a capacidade térmica a volume constante e a diferença entre ambas é calculada a seguir.

Na primeira alternativa, divide-se a equação (5.86) por dT, sob condição de pressão constante, obtendo-se

$$C_P - C_V = l_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.91}$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.92}$$

Na segunda alternativa, divide-se a equação (5.90) por dT, sob condição de volume constante:

$$C_V = C_P + h_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{5.93}$$

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{5.94}$$

As equações (5.91) e (5.93) mostram que a diferença entre C_P e C_V está relacionada com o coeficiente térmico de volume ou com o coeficiente térmico de pressão.

As mesmas equações dão uma relação entre estes dois últimos coeficientes:

$$l_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -h_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$h_T = -l_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Mas, em virtude da equação (1.58),

$$h_T = l_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{5.95}$$

5.20 – A ENERGIA INTERNA E A ENTALPIA DOS GASES IDEAIS SÓ DEPENDEM DA TEMPERATURA

Sabemos que o estado de um sistema simples fica determinado apenas por duas variáveis independentes, tais como temperatura e volume. Então, para a variação de energia interna de um sistema simples,

$$U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{5.96}$$

Contudo, experiências realizadas por Joule (1844) mostravam, aparentemente, que a energia interna dos gases não depende do volume. A experiência consistia na *expansão livre* e, portanto, totalmente irreversível de um gás. Dois balões metálicos *A* e *B*, com um volume de dois ou três litros cada um, o primeiro contendo ar a uma pressão de 22 atm e o segundo evacuado, estavam ligados entre si por uma válvula e eram imersos na água de um calorímetro de paredes adiabáticas, cuja temperatura era medida num termômetro *T* (Figura 5.19).

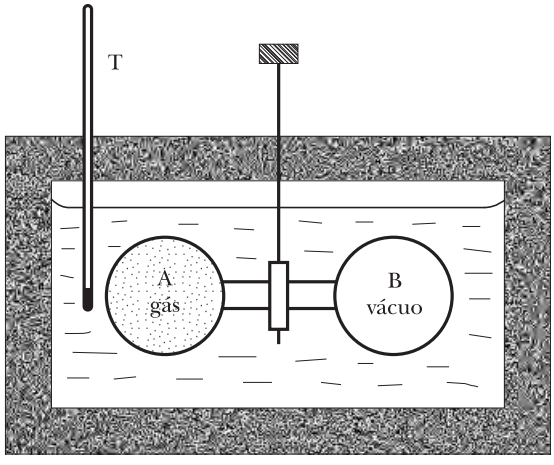


Figura 5.19 – A energia interna de um gás ideal não depende do volume

Abrindo a válvula, o gás que ocupava o volume *A* expandia livremente, passando a ocupar o volume (*A* + *B*). Tratando-se de uma expansão contra o vácuo, nenhum trabalho era produzido nesta experiência. Ao mesmo tempo, qualquer troca de calor que acompanhasse a expansão do gás dever-se-ia manifestar numa variação de temperatura da água do calorímetro, mas Joule observou que essa permanecia inalterada. Então, em virtude da Primeira Lei da Termodinâmica, numa transformação em que $w = 0$, $q = 0$, $\Delta T = 0$, deve-se ter $\Delta U_T = 0$.

O próprio Joule reconheceu que este resultado não era conclusivo porque, nesta experiência, a massa de gás era insignificante em relação à massa do invólucro e da água do calorímetro. Por isso, mesmo uma apreciável variação na temperatura do gás ficaria logo amortecida pela capacidade térmica do meio externo, muito superior à do gás.

Experiências de natureza diferente, realizadas por Joule em colaboração com Thomson (Lord Kelvin) entre 1852 e 1862, nas quais se anulava a influência da capacidade térmica do meio externo, mostraram que a expansão livre de um gás real é sempre acompanhada de uma queda de temperatura do gás e que, *somente no caso limite de um gás ideal, é lícito afirmar que a energia interna é independente do volume, isto é*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{5.97}$$

Como conseqüência, a equação (5.96) reduz-se, para um gás ideal, simplesmente a

$$dU = C_V dT \tag{5.98}$$

embora haja variação de volume durante a variação de temperatura. Em outras palavras, *a energia interna de um gás ideal só depende da temperatura.*

Esta diferença de comportamento termodinâmico entre gases ideais e gases reais pode ser facilmente interpretada por argumentos de natureza cinético-molecular. De fato, na expansão livre de um gás real, o afastamento entre as moléculas é acompanhado de aumento de sua energia potencial à custa de diminuição equivalente de sua energia cinética. Por isso a temperatura cai e, para mantê-la inalterada, deve-se transferir calor ao gás, aumentando sua energia interna, isto é, $\Delta U_T = q$. Este efeito térmico é semelhante ao que acompanha a vaporização isotérmica de um líquido no vácuo. Mas forças intermoleculares não existem num gás ideal e, por isso, sua temperatura não se altera numa expansão livre.

A relação (5.97) é um resultado empírico e dela podem ser tiradas outras conseqüências. Realmente, numa dada temperatura, a pressão de um gás é função exclusiva do volume e, por isso, tem-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{5.99}$$

Prosseguindo, com $H = U + PV$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T$$

Mas, em virtude da equação (5.99), e por ser o produto PV de um gás ideal independente da pressão quando a temperatura permanece constante,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{5.100}$$

Portanto, da mesma forma que a energia interna de um gás ideal não depende do volume, *a sua entalpia não depende da pressão.*

Mas, a temperatura constante, a pressão de um gás só depende do volume e, assim, para um gás ideal,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{5.101}$$

Considere-se agora a entalpia de um sistema simples como função da temperatura e da pressão:

$$H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.102}$$

Mas, em virtude da equação (5.100), tem-se para um gás ideal simplesmente,

$$dH = C_P dT \tag{5.103}$$

embora haja variação de pressão durante a variação de temperatura. Em outras palavras, *a entalpia de um gás ideal só depende da temperatura.*

O estudante deve cuidar para não generalizar as equações (5.98) e (5.103), válidas apenas para um gás ideal. Para qualquer outro sistema (gás real, líquido ou sólido) deve ficar expressa a condição de volume constante ou de pressão constante, isto é,

$$dU_V = C_V dT \quad \text{ou} \quad \Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$dH_P = C_P dT \quad \text{ou} \quad \Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

onde fica explícita a condição de volume constante ou de pressão constante, enquanto varia a temperatura.

Esta restrição é importante porque, excetuados os gases ideais, a energia interna e a entalpia variam com o volume e com a pressão, tal como indicam as equações (5.96) e (5.102).

5.21 – DIFERENÇA ENTRE C_P E C_V NOS GASES IDEAIS

Foi mostrado anteriormente que a diferença entre as capacidades térmicas, a pressão constante e a volume constante, de um sistema simples é dada pela relação (5.92) ou pela (5.94). Considere-se a primeira:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.92}$$

Tratando-se de um gás ideal, tem-se simplesmente

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Esta diferença corresponde, como se vê, unicamente ao trabalho de expansão que é produzido quando a temperatura do gás se eleva de um grau, sob pressão constante. Além disso, como $PV = nRT$,

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

A relação (5.92) reduz-se, então, no caso dos gases ideais, a

$$C_P - C_V = nR \tag{5.104}$$

ou

$$\overline{C}_P - \overline{C}_V = R$$

Conclui-se que a diferença entre a capacidade térmica molar a pressão constante e a capacidade térmica molar a pressão constante é a mesma para todos os gases ideais e igual a $R = 8{,}314$ $J.K^{-1}mol^{-1}$.

5.22 – TRANSFORMAÇÕES REVERSÍVEIS DE UM GÁS IDEAL SOB CONDIÇÕES RESTRITIVAS

Serão tratadas, a seguir, algumas transformações reversíveis de um gás ideal. Em cada caso, o gás está sujeito a condições que determinam o caminho da transformação, de tal forma que o trabalho produzido e o calor recebido pelo gás passam a depender apenas dos estados inicial e final, situados, respectivamente, sobre a mesma isoterma, a mesma isóbara, a mesma isométrica ou a mesma adiabática. Essas transformações são comparadas na Tabela 5.5.

Note-se que a energia interna e a entalpia de um gás ideal são independentes do volume e da pressão e *só variam nas transformações em que haja variação de temperatura.*

Viu-se que, para um gás ideal, ainda que haja variação de volume ou de pressão, tem-se apenas

$$dU = C_V dT \tag{5.98}$$

$$dH = C_P dT \tag{5.103}$$

e, assim, numa transformação qualquer de um gás ideal acompanhada de variação de temperatura, a integração das equações anteriores dá

$$\Delta U = n\overline{C}_V (T_2 - T_1) \tag{5.105}$$

$$\Delta H = n\overline{C}_P(T_2 - T_1) \tag{5.106}$$

pois admite-se que C_V e C_P dos gases ideais *não dependem da temperatura*.

Da mesma forma, a energia elástica PV de um gás ideal só varia nas transformações em que haja variação de temperatura, pois, a temperatura constante, PV é constante. Se a transformação for isobárica ou isométrica, ter-se-á, respectivamente,

$$\Delta(PV) = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) \tag{5.107}$$

$$\Delta(PV) = V(P_2 - P_1) = nR(T_2 - T_1) \tag{5.108}$$

pois, em qualquer estado de equilíbrio de um gás ideal, $PV = nRT$.

TABELA 5.5 – RELAÇÕES TERMODINÂMICAS DE UM GÁS IDEAL

Processo	Isotérmico	Isobárico	Isométrico	Adiabático
q	$q = -w$	$q = \Delta H$	$q = \Delta U$	$q = 0$
w	$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ $= -nRT\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$	$w = -P(V_2 - V_1)$ $= -nR(T_2 - T_1)$	$w = 0$	$w = n\overline{C}_V(T_2 - T_1)$ $= \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$
ΔU	$\Delta U = 0$	$\Delta U = n\overline{C}_V(T_2 - T_1)$	$\Delta U = n\overline{C}_V(T_2 - T_1)$	$\Delta U = n\overline{C}_V(T_2 - T_1)$
ΔH	$\Delta H = 0$	$\Delta H = n\overline{C}_P(T_2 - T_1)$	$\Delta H = n\overline{C}_P(T_2 - T_1)$	$\Delta H = n\overline{C}_P(T_2 - T_1)$
$\Delta(PV)$	$\Delta(PV) = 0$	$\Delta(PV) = P(V_2 - V_1)$ $= nR(T_2 - T_1)$	$\Delta(PV) = P(V_2 - V_1)$ $= nR(T_2 - T_1)$	$\Delta(PV) = P_1V_1\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]$
Relações (P,V,T)	$P_1V_1 = P_2V_2$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$ $\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2}$ $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$

5.23 – TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA E REVERSÍVEL DE UM GÁS IDEAL

Para que um gás possa expandir-se em equilíbrio térmico com o meio externo ($\dot{T} = T$), a pressão externa $\dot{P}$ a que está sujeito deve diminuir. Entretanto, como a temperatura permanece constante, o mesmo deve acontecer com a energia interna, como foi visto na seção 5.20. Tendo em vista a Primeira Lei da Termodinâmica,

$$q = \Delta U - w$$

obtém-se

$$q = - w$$

isto é, o trabalho é produzido à custa do calor recebido isotermicamente pelo gás ideal.

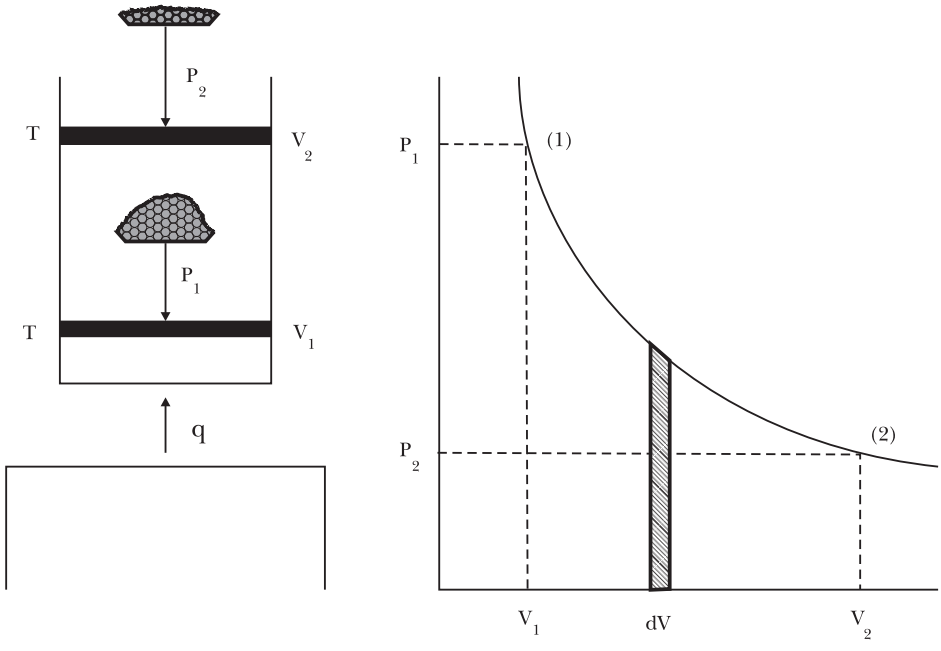


Figura 5.20 – Transformação isotérmica e reversível de um gás ideal

Para que o processo seja isotérmico, o gás deve estar em equilíbrio térmico com um reservatório de calor de grande capacidade térmica cuja temperatura se mantém praticamente inalterada apesar das trocas de calor. Ademais, se o processo for reversível, o gás percorre estados sucessivos de equilíbrio representados pelos pontos de uma isoterma (Figura 5.20).

Considere-se uma etapa infinitesimal deste processo. Inicialmente o gás está em equilíbrio térmico ($\dot{T} = T$) e mecânico ($\dot{P} = P$) com o meio externo. A pressão externa $\dot{P}$ é reduzida de uma quantidade dP, o que determina um acréscimo dV de volume, com a produção de um trabalho $- PdV$. Esse trabalho é produzido à custa de uma diminuição momentânea da energia interna do gás com a conseqüente queda de temperatura. Mas o equilíbrio térmico se restabelece logo pela transferência ao gás de uma quantidade dq de calor, de modo que

$$dq = PdV$$

Além disso, em qualquer estado de equilíbrio de um gás ideal, $PV = nRT$. E como T = constante, o trabalho total produzido entre dois estados, (1) e (2), será:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} -nRT\frac{dV}{V} = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

$$w = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (5.109)$$

resultado esse já obtido na equação (5.32).

Como se vê, o trabalho produzido pelo gás em transformação isotérmica e reversível depende dos volumes ou das pressões extremas, não porém de sua diferença, mas do logaritmo do seu quociente. Esse trabalho depende ainda do número de móis e da temperatura considerada.

Observe-se que os índices (1) e (2) indicam os estados inicial e final do sistema. Por isso, numa compressão, $V_2 < V_1$ e $w > 0$: o trabalho é positivo, uma vez que o meio externo entrega trabalho ao sistema.

Para concluir, note-se que numa transformação isotérmica de um gás ideal, são nulas as variações de energia interna, de entalpia e de energia PV:

$$\Delta U = 0; \qquad \Delta H = 0; \qquad \Delta(PV) = 0$$

5.24 – TRANSFORMAÇÃO ISOBÁRICA E REVERSÍVEL DE UM GÁS IDEAL

Para que um gás possa expandir em equilíbrio mecânico com o meio externo ($\dot{P} = P$), sua temperatura deve aumentar; mas, como conseqüência, aumenta também a energia interna. Assim, o calor comunicado ao gás se converte, em parte, em energia interna e, em parte, em trabalho de expansão, ou seja,

$$q = \Delta U - w$$

Se o processo for reversível, o gás percorrerá sucessivos estados de equilíbrio representados pelos pontos de uma isóbara que tem início na isoterma T_1 e termina na isoterma T_2 (Figura 5.21).

Considere-se uma etapa infinitesimal deste processo. Inicialmente se tem $\dot{P} = P$ e $\dot{T} = T$. Então o sistema é posto em contato com um reservatório de calor de temperatura $T + dT$, com o que uma quantidade de calor dq é transferida ao gás. A temperatura desse passa a $T + dT$, enquanto a pressão aumenta para $P + dP$. O gás sofre então uma expansão dV até que sua pressão retome o valor P anterior. Enquanto isso, um trabalho $-PdV$ é produzido e, como a temperatura sofre um acréscimo dT, a energia interna também aumenta de uma quantidade dU. Em resumo,

$$dq = dU + PdV$$

As etapas posteriores do processo reversível se fazem pondo o gás sucessivamente em equilíbrio térmico em reservatórios cujas temperaturas são $T + 2dT$, $T + 3dT$, etc. O trabalho total produzido entre os estados (1) e (2) é representado pela área situada sob uma isóbara cujos pontos se situam em sucessivas isotermas, correspondentes às temperaturas $T + dT$, $T + 2dT$, etc., começando em T_1 e terminando em T_2 (Figura 5.21).

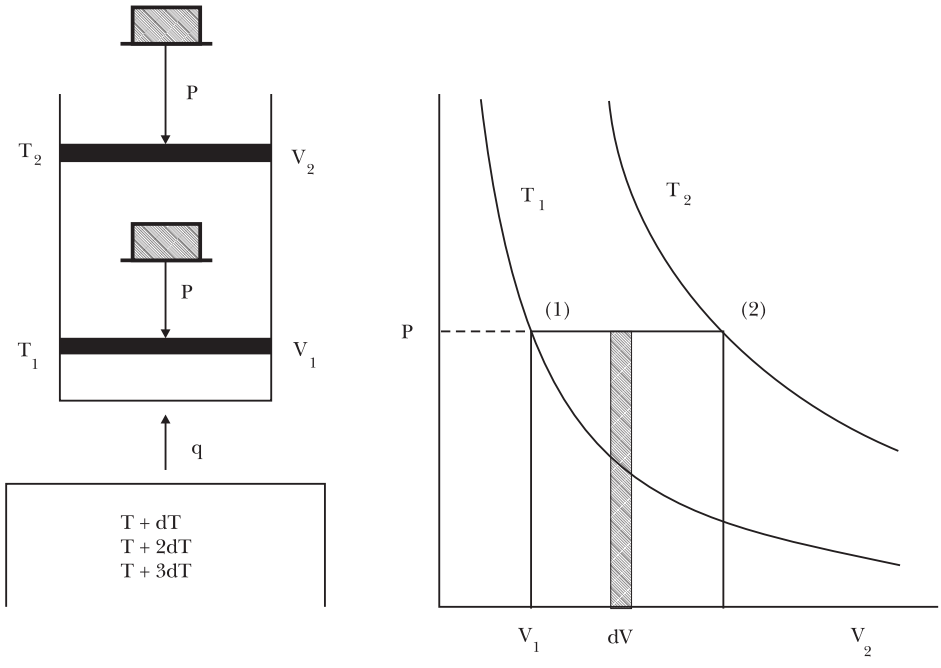


Figura 5.21 – Transformação isobárica e reversível de um gás ideal

O trabalho total realizado pelo gás entre os estados (1) e (2) será

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = -P(V_2 - V_1) \tag{5.110}$$

Esse trabalho é igual, em módulo, à variação da energia *PV* do gás, conforme foi observado em (5.107), isto é,

$$w = -nR(T_2 - T_1) \tag{5.111}$$

Quanto às variações de energia interna e de entalpia, elas são dadas pelas equações (5.105) e (5.106).

5.25 – TRANSFORMAÇÃO ISOMÉTRICA E REVERSÍVEL DE UM GÁS IDEAL

A transformação isométrica de um gás consiste na elevação de sua temperatura sob uma pressão externa que deve crescer proporcionalmente à temperatura para que o volume permaneça inalterado (Figura 5.22).

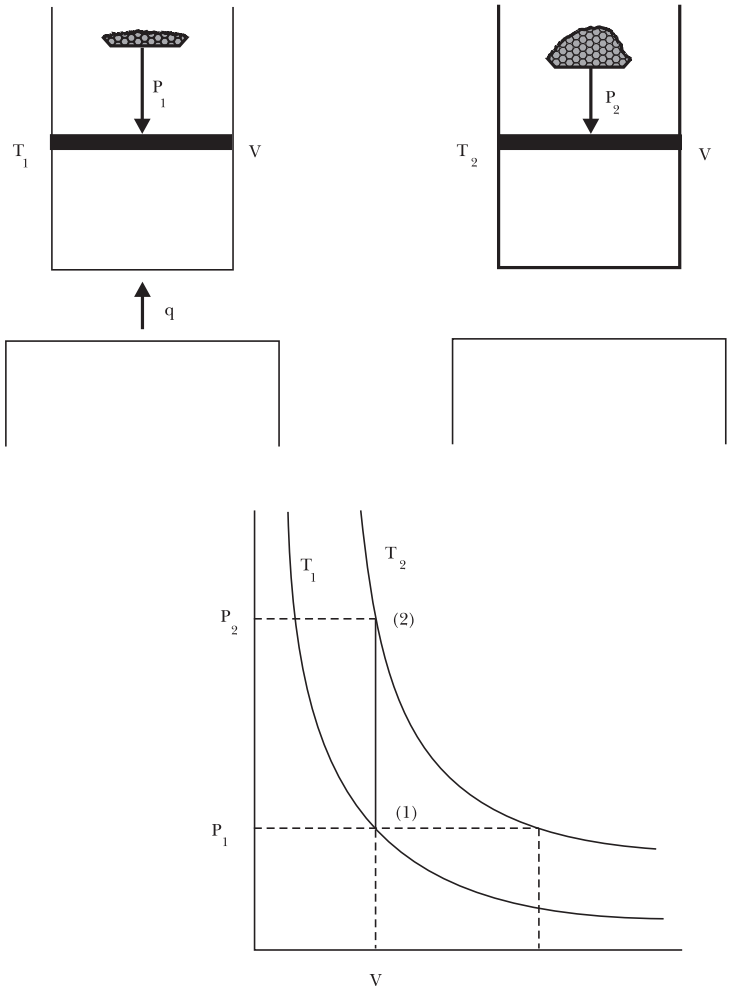


Figura 5.22 – Transformação isométrica e reversível de um gás ideal

Em transformações isométricas nenhum trabalho de expansão é produzido e a Primeira Lei

$$q = \Delta U - w$$

dá

$$q = \Delta U$$

As variações de energia interna, de entalpia e de energia *PV* são expressas, respectivamente, pelas equações (5.105), (5.106) e (5.108).

5.26 – TRANSFORMAÇÃO ADIABÁTICA E REVERSÍVEL DE UM GÁS IDEAL

Em transformações adiabáticas, o gás está termicamente isolado do meio externo ($q = 0$), de modo que a única troca de energia com o meio externo é sob forma de trabalho.

Para que o gás possa se expandir, a pressão externa a que está sujeito deve diminuir e, como o trabalho é realizado à custa de energia interna, a temperatura do gás diminui durante a expansão ($T_2 < T_1$). Inversamente, durante a compressão adiabática, o trabalho realizado contra o sistema se converte em energia interna e a temperatura aumenta (Figura 5.23).

De acordo com a Primeira Lei:

$$q = \Delta U - w$$

e, portanto,

$$w = \Delta U$$

Se o processo for reversível, o gás percorrerá estados sucessivos de equilíbrio representados pelos pontos de uma adiabática que tem início na isoterma T_1 e termina na T_2 (Figura 5.23).

Processos adiabáticos e reversíveis são *isentrópicos*, isto é, ocorrem sem variação de entropia, como será mostrado na seção 5.17.

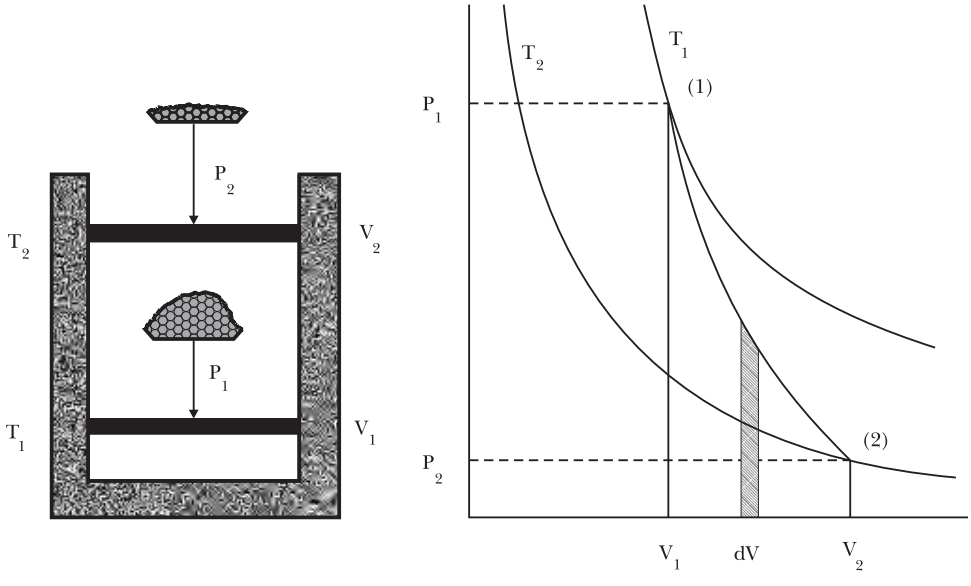


Figura 5.23 – Transformação adiabática e reversível de um gás ideal

Considere-se uma etapa infinitesimal desse processo. Inicialmente o gás está em equilíbrio mecânico com o meio externo ($\dot{P} = P$). A pressão externa é reduzida, então, de uma quantidade dP, o que determina um acréscimo dV de volume do gás com a produção de um trabalho – PdV.

Esse trabalho é produzido à custa de diminuição da energia interna e conseqüente queda de temperatura. Em resumo,

$$-PdV = w = \Delta U$$

$$PdV = -C_V dT \tag{5.112}$$

O trabalho total realizado entre os estados (1) e (2) é representado pela área situada sob a adiabática cujos pontos se situam sobre sucessivas isotermas de temperatura $T - dT$, $T - 2dT$, etc., começando em T_1 e terminando em T_2. Sua expressão analítica é

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \Delta U$$

ou, como vimos na equação (5.105),

$$w = n\overline{C}_V(T_2 - T_1) \tag{5.113}$$

onde $T_1 > T_2$.

Esse trabalho pode ser expresso, também, em função das variáveis P e V, pois, em qualquer estado de equilíbrio de um gás ideal, $PV = nRT$ e

$$T_1 = \frac{P_1V_1}{nR} \qquad T_2 = \frac{P_2V_2}{nR}$$

Substituindo estes valores na equação (5.113)

$$w = \frac{\overline{C}_V}{R}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

Mas $R = \overline{C}_P - \overline{C}_V$ e $\gamma = \overline{C}_P / \overline{C}_V$, motivo por que se pode escrever:

$$w = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \tag{5.114}$$

A seguir, serão apresentadas as relações entre as variáveis V e T, P e T, P e V, num processo adiabático e reversível.

Partindo da relação fundamental:

$$PdV = -C_V dT \tag{5.112}$$

tem-se, sucessivamente,

$$nR\frac{dV}{V} = -C_V\frac{dT}{T}$$

$$nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -C_V\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T}$$

$$nR\ln\frac{V_2}{V_1} = C_V\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{C_P - C_V}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \tag{5.115}$$

Exprimindo V_1 e V_2 por meio da equação de estado dos gases ideais e substituindo em (5.115), resulta

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2} \tag{5.116}$$

Procedendo da mesma forma com T_1 e T_2 e substituindo na equação (5.115), vem

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = \frac{P_1}{P_2} \qquad \text{ou} \qquad P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \tag{5.117}$$

As equações (5.115), (5.116) e (5.117) são conhecidas como equações de Poisson. As variações de energia interna e de entalpia são dadas, respectivamente, pelas equações (5.105) e (5.106). Quanto à variação de energia *PV*, demonstra-se que, num processo adiabático,

$$\Delta(PV) = nRT_1\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right] \tag{5.118}$$

Exemplo 5.8

Um mol de gás ideal diatômico ($\overline{C}_V = 21\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), na temperatura de 25°C e sob a pressão de 10 atm, expande adiabática e reversivelmente até a pressão de 1 atm. Admitindo-se comportamento ideal do gás, calcular V_1, T_2, V_2, ΔU, ΔH, w. São dados: $P_1 = 10$ atm; $T_1 = 298$ K; $P_2 = 1$ atm; $\gamma = 7/5 = 1{,}40$.

1) Cálculo de V_1

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 298}{10 \times 1{,}013 \times 10^5} = 2{,}45 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$$

2) Cálculo de T_2

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_2 = 298\left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1{,}4-1}{1{,}4}} = 154\ \text{K} \qquad t_2 = -119\ °\text{C}$$

3) Cálculo de V_2

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 154}{1 \times 1{,}013 \times 10^5} = 1{,}26 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

$$\Delta U = n\overline{C}_V(T_2 - T_1) = 1 \text{ x } 5 \text{ x } 4{,}1840 \text{ x } (154 - 298) = -3012{,}5\ \text{J}$$

$$\Delta H = n\overline{C}_P(T_2 - T_1) = 1 \text{ x } 7 \text{ x } 4{,}1840 \text{ x } (154 - 298) = -4127{,}5\ \text{J}$$

$$w = \Delta U = -3012{,}5\ \text{J}$$

Alternativamente, seria possível calcular V_2 em primeiro lugar, utilizando $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$ e, depois, T_2 mediante $P_2 V_2 = nRT_2$.

Exemplo 5.9

Caso idêntico ao anterior com a diferença que, agora, a expansão adiabática é irreversível, caindo a pressão instantaneamente de 10 a 1 atm.

1) Cálculo de V_1

Como anteriormente $V_1 = 2{,}45 \times 10^{-3} m^3$.

2) Cálculo de T_2

Sendo irreversível o processo, não se pode utilizar a equação de Poisson para o cálculo de T_2. Mas, sendo adiabático, o trabalho produzido ainda será igual à diminuição de energia interna, isto é,

$$w = -P_2 (V_2 - V_1) = n\bar{C}_V (T_2 - T_1)$$

Por outro lado,

$$V_1 = nRT_1/P_1$$

e

$$V_2 = nRT_2/P_2$$

Substituindo e resolvendo para T_2:

$$T_2 = \left(\frac{\bar{C}_V + R(P_2/P_1)}{\bar{C}_V + R} \right) T_1 = \left(\frac{5 \times 4{,}184 + 8{,}314 \times (1/10)}{5 \times 4{,}184 + 8{,}314} \right) \times 298 = 221{,}7 \text{ K} = -51{,}3 \text{ °C}$$

3) Cálculo de V_2

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 221{,}7}{1 \times 1{,}013 \times 10^5} = 1{,}82 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\Delta U = n\bar{C}_V (T_2 - T_1) = 1 \text{ x } 5 \text{ x } 4{,}1840 \text{ x } (221{,}7 - 298) = -1596 \text{ J}$$

$$\Delta H = n\bar{C}_P (T_2 - T_1) = 1 \text{ x } 7 \text{ x } 4{,}1840 \text{ x } (221{,}7 - 298) = -2235 \text{ J}$$

$$w = \Delta U = -1596 \text{ J}$$

Comparando os resultados deste exemplo com os do anterior, verifica-se que o trabalho produzido na transformação reversível (– 3012,5 J) foi maior que o produzido na irreversível (– 1596 J). Em correspondência, a queda de temperatura foi de 144°C na primeira e apenas de 76,3°C na segunda. O acréscimo de volume foi menor na primeira (10,2 L) que na segunda (15,7 L).

5.27 – TRANSFORMAÇÕES POLITRÓPICAS E REVERSÍVEIS DE UM GÁS IDEAL

O estudo do comportamento dos gases durante a compressão e a expansão, em dispositivos tais como bombas e compressores, mostra que, freqüentemente, o produto PV^k mantém-se aproximadamente constante em processos reversíveis, ou seja,

$$P_1 V_1^k = P_2 V_2^k \tag{5.119}$$

onde k é constante numa dada transformação.

Tais processos reversíveis chamam-se *politrópicos* e ao expoente k dá-se o nome de *índice politrópico*. Os processos anteriormente estudados são casos particulares de processos politrópicos e se distinguem pelo valor do índice politrópico:

$k = 0$	PV^0	= constante	isobárico
$k = 1$	PV	= constante	isotérmico
$k = \gamma$	PV^γ	= constante	isentrópico
$k = \infty$	PV^∞	= constante	isométrico

Na Figura 5.24, estão representadas as relações $P - V$ de diferentes processos reversíveis e politrópicos. Quando $k > 0$, o aumento da pressão é acompanhado de diminuição de volume; pouco freqüentes na prática são os casos em que $k < 0$ e neles um aumento de pressão é acompanhado de um aumento de volume.

O trabalho realizado em processos politrópicos é representado pela área sob a curva correspondente e sua expressão analítica é a seguir estabelecida. Como $PV^k = C$, onde C é uma constante para um dado k, tem-se:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} -CV^{-k}dV = \left[PV^k \frac{V^{1-k}}{k-1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$w = P_2 V_2^k \frac{V_2^{1-k}}{k-1} - P_1 V_1^k \frac{V_1^{1-k}}{k-1}$$

$$w = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k-1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{k-1} \tag{5.120}$$

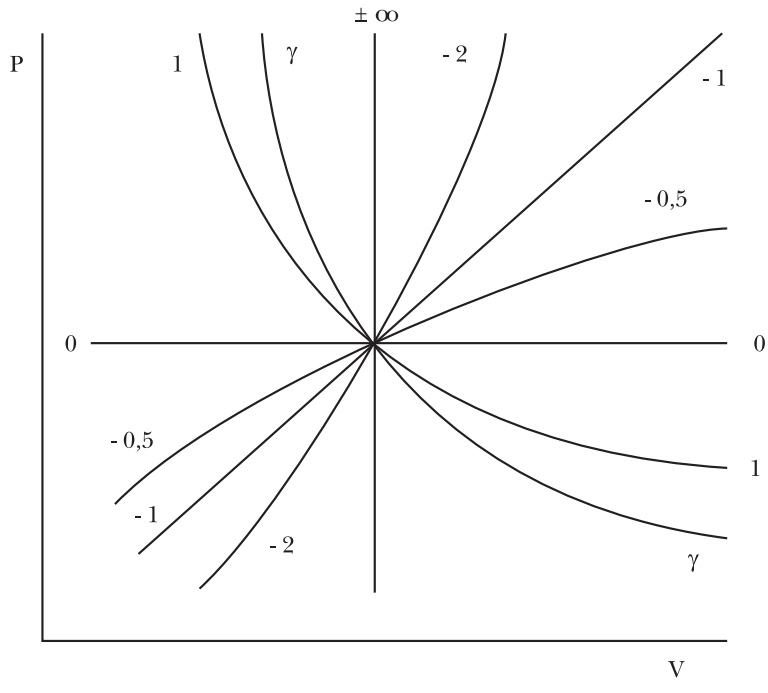


Figura 5.24 – Processos politrópicos

Note-se que esta equação não se aplica a um processo isotérmico, uma vez que a integral

$$\int x^{-n} dx = \frac{x^{1-n}}{1-n} + \text{constante}$$

não se aplica quando $n = 1$.

5.28 – EXPANSÃO JOULE-THOMSON

A expansão livre de um gás real (expansão contra o vácuo e, por isso, $w = 0$) é sempre acompanhada de queda de temperatura (seção 5.20). Entretanto, devido à reduzida capacidade térmica de um gás em relação às paredes do próprio recipiente, torna-se difícil observar a variação de temperatura ocorrida, mesmo quando o recipiente está termicamente isolado.

Por isso, Joule e Thomson (1852-1862) conceberam um tipo de expansão em que a variação de temperatura de um gás em expansão não fica oculta pela capacidade térmica do recipiente.

Na expansão Joule-Thomson, um fluxo contínuo de gás, a uma pressão P_1 e temperatura T_1, é forçado através de um estrangulamento do qual emerge com uma pressão $P_2 < P_1$ e temperatura T_2. O conduto através do qual escoa o gás é termicamente isolado e o estrangulamento é produzido por uma válvula parcialmente aberta, ou por um tampão poroso. Depois que o fluxo alcançou um estado estacionário, a única troca térmica da corrente gasosa com o exterior é a pequena quantidade de calor que flui através do isolamento do tubo (Figura 5.25).

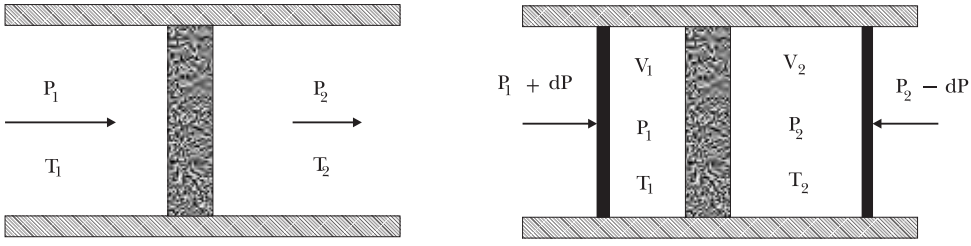


Figura 5.25 – Expansão Joule-Thomson

As variáveis P_1 e T_1, à esquerda da obstrução, assim como a pressão P_2, à direita, são fixadas livremente em cada experiência (são variáveis independentes) e vão determinar a temperatura T_2 (variável dependente), à direita da obstrução. Enquanto o gás sofre uma queda brusca de pressão, a temperatura T_2 pode ser inferior ou superior a T_1, isto é, a expansão Joule-Thomson pode ser acompanhada de queda ou elevação da temperatura. A essa variação de temperatura dá-se o nome de *efeito Joule-Thomson.*

A expansão Joule-Thomson é também conhecida como expansão "estrangulada" para distingui-la da expansão livre e da expansão reversível. Trata-se de um processo adiabático e irreversível, cuja análise termodinâmica pode ser feita da forma apresentada a seguir.

Suponha-se que uma certa massa de gás seja limitada por um pistão, à esquerda do tampão, onde ocupa um volume V_1, sob uma pressão P_1 e temperatura T_1. Depois de escoar pela obstrução, a mesma massa de gás vai ocupar um volume V_2, limitado por outro pistão, sob uma pressão $P_2 < P_1$ e temperatura T_2. Em virtude da Primeira Lei, e por ser adiabático o processo,

$$w = \Delta U \tag{5.121}$$

Mas enquanto o volume V_2 é gerado à direita do tampão, sob a pressão P_2, o volume V_1 desaparece à esquerda, sob a pressão P_1. Isso dá, para o trabalho líquido realizado:

$$w = -(P_2V_2 - P_1V_1) \tag{5.122}$$

e este trabalho (muito inferior ao que seria produzido numa expansão reversível) é igual à diminuição de energia interna do gás, isto é,

$$P_2V_2 - P_1V_1 = -(U_2 - U_1) \tag{5.123}$$

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

$$\Delta H = 0 \tag{5.124}$$

Portanto, a expansão Joule-Thomson é um processo *isentálpico*, embora seja acompanhado de variação de temperatura. Característica especial do processo é o *coeficiente Joule-Thomson*, definido por:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H \tag{5.125}$$

onde $\Delta T = T_2 - T_1$ e $\Delta P = P_2 - P_1$ são variações de temperatura e de pressão que o gás sofre ao transpor a obstrução.

Como o acréscimo de pressão ΔP é sempre negativo, o coeficiente Joule-Thomson será negativo quando $\Delta T > 0$ e positivo quando $\Delta T < 0$; no primeiro caso, a temperatura do gás se eleva durante a expansão, enquanto no segundo a temperatura cai.

Exemplo 5.10

Um gás diatômico a 25°C e pressão de 10 atm expande a 1 atm. Indique qual será a temperatura deste gás após a expansão nos casos a seguir.

a) Expansão Joule-Thomson (adiabática, irreversível, isentálpica), admitindo-se um coeficiente Joule-Thomson médio, neste intervalo de pressão, igual a 0,2 $K.atm^{-1}$.

b) Expansão adiabática, reversível e isentrópica, admitindo comportamento ideal do gás.

Na expansão Joule-Thomson tem-se:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H \qquad \Delta T = \mu_{JT}\Delta P = 0{,}2 \times (1-10) = -1{,}8 \text{ K}$$

Após a expansão, a temperatura do gás será 25 – 1,8= 23,2ºC.

No segundo caso, aplica-se a equação de Poisson para obter a temperatura final:

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2} \qquad T_2 = 298 \times \left(\frac{1}{10}\right)^{2/7} = 154 \text{ K} \qquad t_2 = -119 \text{ °C}$$

Comparando os dois efeitos, verifica-se que, na expansão isentrópica, a queda de temperatura é muito maior. Todavia, a expansão isentálpica, permitindo uma expansão em fluxo contínuo, é de maior valor prático para a produção industrial de gases liqüefeitos.

A Figura 5.26 apresenta uma família de curvas isentálpicas de uma certa massa de gás. Os pontos de uma curva, como *ABMCD*, representam estados isentálpicos em diferentes condições de pressão e temperatura. A curva possui um máximo e, por isso, se o gás passar numa expansão estrangulada do estado *A* ao *B*, o coeficiente Joule-Thomson será positivo (a temperatura baixa). Note-se que um segmento da curva isentálpica, como *AB*, não representa um processo reversível percorrido pelo gás enquanto flui pelo estrangulamento. Ao contrário, a expansão Joule-Thomson

entre os estados *A* e *B* é um processo em desequilíbrio (irreversível), cujos estados intermediários não podem ser descritos mediante coordenadas termodinâmicas: na verdade, o gás passa irreversivelmente de um ponto a outro da curva isentálpica.

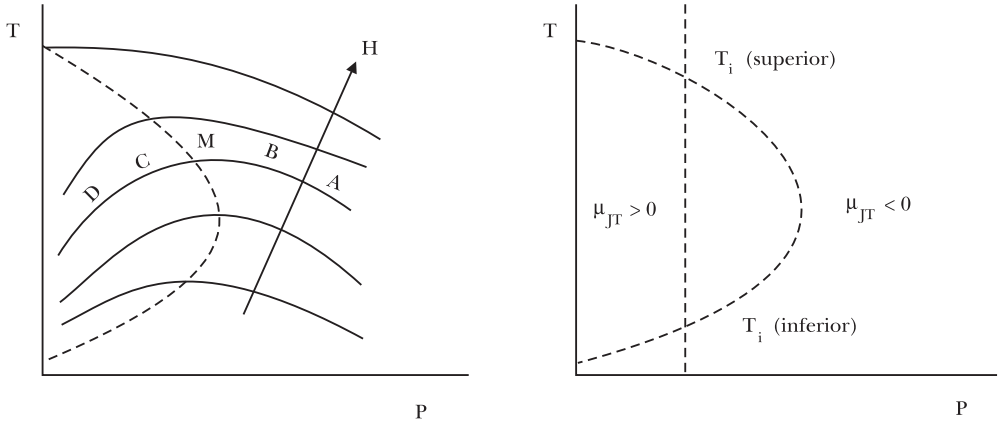


Figura 5.26 – Curvas isentálpicas e curva de inversão na expansão Joule-Thomson

O coeficiente Joule-Thomson em temperatura T e pressão P é definido pela derivada

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{5.126}$$

onde os intervalos dT e dP são tomados em torno das coordenadas T e P de um ponto da isentálpica.

Essa derivada dá a inclinação da curva, que será negativa em todos os pontos entre *A* e *M*, mas positiva entre *M* e *D*. No máximo da curva, tem-se, evidentemente, $\mu_{JT} = 0$. Por isso, o ponto *M*, onde o coeficiente muda de sinal, é o *ponto de inversão* do efeito Joule-Thomson. Unindo os pontos de inversão das diversas isentálpicas, obtém-se uma *curva de inversão*. Qualquer expansão Joule-Thomson situada no interior dessa curva é acompanhada de esfriamento do gás, enquanto fora dela se tem aquecimento.

O coeficiente Joule-Thomson, em temperatura T e pressão P, pode ser expresso em função destas variáveis de estado como se deduz a seguir.

Sabe-se que, para um sistema simples,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Mas, no processo Joule-Thomson, $dH = 0$ e, por isso,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P}$$

ou

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{5.127}$$

Deve-se, agora, antecipar uma equação que decorre da Segunda Lei da Termodinâmica, denominada equação termodinâmica de estado (seção 7.18):

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

ou

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Substituindo esta última em (5.127), vem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \tag{5.128}$$

Mas $(\partial U/\partial V)_P = \alpha V$, sendo α o coeficiente de dilatação a pressão constante. Por isso,

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}(T\alpha - 1) \tag{5.129}$$

Exemplo 5.11

Calcular o coeficiente Joule-Thomson da amônia na temperatura de 300°C e pressão de 40 atm, condições em que $(\partial V/\partial T)_P = 0{,}00225\ \text{L.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\overline{V} = 1{,}136\ \text{L.mol}^{-1}$, $C_P = 46\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Substituindo esses dados na equação (5.128), obtém-se:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{46}(573 \times 0{,}002251 \times 10^{-3} - 1{,}136 \times 10^{-3}) = 3{,}34 \times 10^{-6}\ \ \text{K.Pa}^{-1}$$

No caso de um gás ideal, $\alpha = 1/T$ e o efeito Joule-Thomson é nulo. Não havendo, também, variação de temperatura, $P_2V_2 = P_1V_1$ e a equação (5.123) dá $\Delta U = 0$ para um gás ideal, além de ser $\Delta H = 0$.

O coeficiente $(\partial U/\partial V)_P$ de um gás real pode ser expresso em função da respectiva equação de estado. Limitamo-nos aqui a um gás de van der Waals, cuja equação de estado (3.11) pode ser posta sob a forma:

$$\overline{V} = \frac{RT}{P} - \frac{a}{P\overline{V}} + b + \frac{ab}{P\overline{V}^2} \tag{5.130}$$

Com uma certa aproximação, $\overline{V}$ pode ser substituído por RT/P nos dois termos de correção, $a/P\overline{V}$ e $ab/P\overline{V}^2$, de tal forma que:

$$\overline{V} = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abP}{R^2T^2} \tag{5.131}$$

Diferenciando esta expressão em relação à temperatura, sob condição de pressão constante, vem:

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} - \frac{a}{RT^2} - \frac{abP}{R^2T^3} \tag{5.132}$$

Mas, da equação (5.131), obtém-se facilmente:

$$\frac{R}{P} = \frac{\overline{V} - b}{T} + \frac{a}{RT^2} - \frac{abP}{R^2T^3}$$

expressão que pode ser introduzida na equação (5.132) para dar

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{\overline{V} - b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3}$$

$$T\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \overline{V} - b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2}$$

Substituindo esta quantidade na equação (5.128),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{\overline{C}_P}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}\right) \tag{5.133}$$

Esta é a expressão do coeficiente Joule-Thomson de um gás de van der Waals, a temperatura T e pressão P, em função destas duas variáveis e da capacidade térmica molar do gás.

Exemplo 5.12

Calcular o coeficiente Joule-Thomson da amônia, nas mesmas condições do exemplo anterior, admitindo agora que a amônia se comporta como um gás de van der Waals, sendo a = 4,17 atm.L^{2}mol^{-2}, b = 0,0515 L.mol^{-1}.

a = 4,17 x 1,013 x 10^5 x 10^{-6} = 0,4224 Pa.m^{2}mol^{-2}

b = 0,0515 x 10^{-3} = 5,15 x 10^{-5} m^{3}mol^{-1}

Utilizando a equação (5.133), obtém-se:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{46}\left(\frac{2\times 0{,}4224}{8{,}314\times 573} - 5{,}15\times 10^{-5} - \frac{3\times 0{,}4224\times 5{,}15\times 10^{-5}\times 40\times 1{,}013\times 10^{5}}{8{,}314^2\times 573^2}\right)$$

$$\mu_{JT} = 3{,}88\times 10^{-6}\ \ \text{K.Pa}^{-1}$$

A temperatura de inversão é aquela em que o coeficiente Joule-Thomson é nulo. Portanto, para um gás de van der Waals, tem-se de (5.133):

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abP}{R^2T_i^2} = 0$$

$$T_i^2 - \frac{2a}{Rb}T_i + \frac{3aP}{R^2} = 0 \qquad (5.134)$$

Esta equação é quadrática e haverá, portanto, num certo domínio da variável *P*, duas temperaturas de inversão para cada pressão, uma superior e outra inferior, como é mostrado na Figura 5.26.

Assim, para uma pressão de 20 atm, as duas temperaturas de inversão do nitrogênio são 330°C (superior) e – 167°C (inferior). Vê-se que, para todas as condições de temperatura situadas no interior da curva de inversão, o coeficiente Joule-Thomson é positivo, havendo esfriamento com expansão estrangulada. O contrário verifica-se fora da curva onde o coeficiente é negativo. A temperatura superior de inversão, a única que tem interesse prático, pode ser definida como a temperatura abaixo da qual a expansão Joule-Thomson produz esfriamento do gás.

A pressões muito baixas, o último termo no interior dos parênteses da equação (5.133) torna-se pequeno por ter um denominador elevado. Ignorando esse termo, a equação torna-se linear:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{\overline{C}_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad (5.135)$$

e fornece uma única temperatura de inversão. De fato, quando $\mu_{JT} = 0$,

$$\frac{2a}{RT_i} - b = 0 \qquad T_i = \frac{2a}{Rb} \qquad T_i = 2T_B \qquad (5.136)$$

Nessas condições, a temperatura de inversão apresenta-se dependendo apenas da natureza do gás, sendo o dobro da temperatura de Boyle. Assim, para o nitrogênio,

$$T_i = \frac{2 \times 1{,}39 \times 1{,}013 \times 10^5 \times 10^{-6}}{8{,}314 \times 0{,}0392 \times 10^{-3}} = 864{,}1\text{K} = 591{,}1°\text{C}$$

Em temperaturas inferiores a T_i, tem-se:

$$\frac{2a}{RT} > b \qquad \mu_{JT} > 0 \qquad \text{(esfriamento)}$$

enquanto em temperaturas superiores a T_i:

$$\frac{2a}{RT} < b \qquad \mu_{JT} < 0 \qquad \text{(aquecimento)}$$

5.29 – PROCESSOS DE LIQÜEFAÇÃO DE GASES

Duas condições são necessárias para liqüefazer um gás, conforme foi mostrado na seção 3.9:

a) o gás deve ser previamente esfriado a uma temperatura inferior à temperatura crítica que o caracteriza;

b) cumprida esta condição, o gás deve ser comprimido à pressão de saturação, isto é, à pressão do equilíbrio líquido-vapor correspondente à temperatura em que se encontra, notando-se que quanto mais baixa for essa temperatura, menor será a pressão necessária para liqüefazê-lo.

Muitos gases possuem temperaturas críticas bastante inferiores à temperatura ambiente e sua refrigeração pode ser obtida por um dos seguintes processos:

a) refrigeração por meio de intercambiador de calor;

b) esfriamento por expansão Joule-Thomson;

c) esfriamento por expansão Joule-Thomson combinada com expansão num motor.

No primeiro processo, o gás a ser liqüefeito é esfriado num intercambiador de calor, em regime de contracorrente, por um líquido de baixa temperatura de ebulição. A vaporização rápida desse extrai calor do gás que é, então, liqüefeito por compressão, quando atingida a sua temperatura crítica. O vapor do líquido refrigerante é reciclado, comprimido e liqüefeito novamente.

Assim, por exemplo, se um ciclo de amônia ($t_c = 132{,}4$ºC) for associado a um ciclo de etileno ($t_c = 9{,}7$ºC) e esse for associado a um ciclo de metano ($t_c = -82{,}5$ºC), pode-se, numa última etapa, liqüefazer o oxigênio ($t_c = -118{,}8$ºC). O método é conhecido como método da "cascata", porque temperaturas cada vez mais baixas vão sendo obtidas nos sucessivos ciclos. Trata-se de um dos mais antigos processos de liqüefação dos chamados gases permanentes, mas só mais recentemente vem sendo empregado industrialmente tanto na liqüefação do ar como na do gás natural para armazenamento em grande escala.

O processo de expansão Joule-Thomson foi desenvolvido por Hampson e von Linde (1895) para liqüefação de gases em escala industrial.

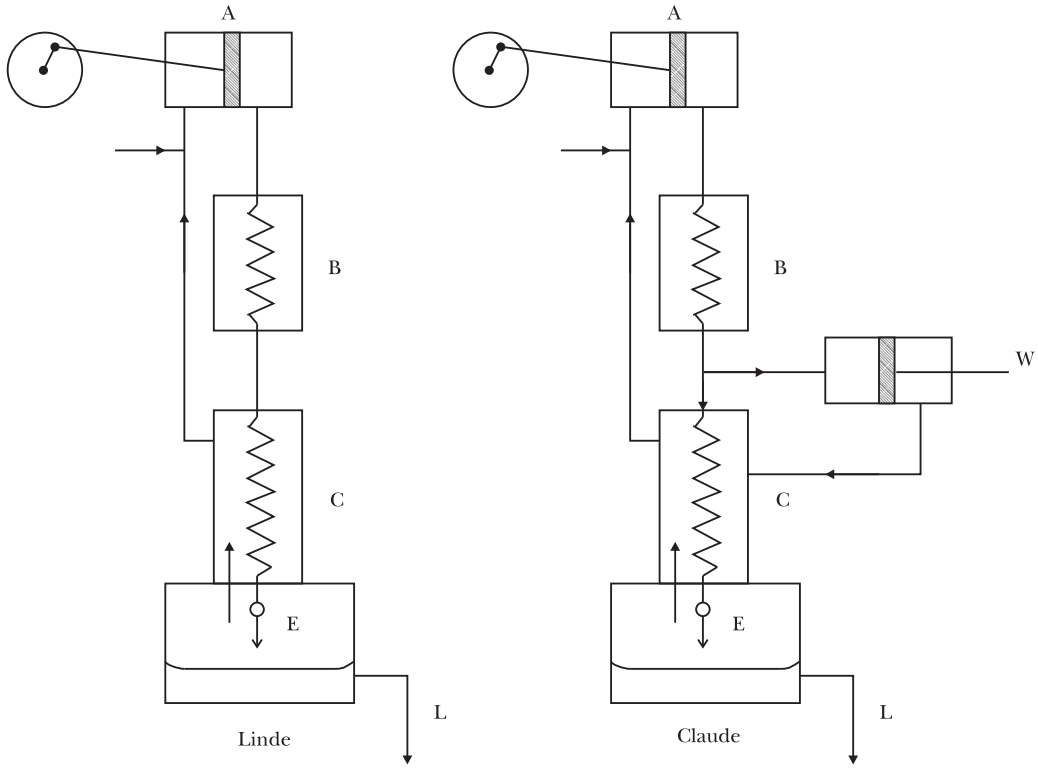


Figura 5.27 – Processos de liqüefação de gases

Para que a expansão estrangulada (isentálpica) de um gás seja acompanhada de queda de temperatura, é necessário que a temperatura do gás no lado da alta pressão (a montante do estrangulamento) seja inferior à respectiva temperatura superior de inversão, caso contrário o efeito Joule-Thomson será negativo e a temperatura se eleva. É o que acontece com o hidrogênio e o hélio na temperatura ambiente, pois a temperatura de inversão desses gases é muito baixa (100 K para o H_2 e 20 K para o He).

Um fluxograma abreviado do processo Linde é representado na Figura 5.27. O gás comprimido em *A*, a pressão P_1, percorre um conduto em cuja extremidade se encontra a válvula *E* onde sofre expansão Joule-Thomson e passa para o lado de baixa pressão, P_2. O gás assim expandido é esfriado e recirculado, voltando ao compressor *A* onde se mistura com o gás de alimentação do sistema.

Mas, no percurso de alta pressão, o gás sofre uma refrigeração preliminar no intercambiador *B*, por meio de um líquido circulante auxiliar (amônia líquida, por exemplo) e uma refrigeração mais intensa no intercambiador *C* onde, por contracorrente, o gás comprimido cede calor ao gás expandido e refrigerado, no retorno desse ao compressor *A*.

O efeito é assim cumulativo, por recirculação do gás, de modo que, abaixo da temperatura crítica, é atingida a do equilíbrio líquido-vapor que corresponde à pressão P_2 reinante na câmara de expansão a jusante da válvula *E*. O gás liqüefaz-se parcialmente e o líquido vai se acumulando no reservatório *L*.

O terceiro processo de refrigeração é mais econômico quanto ao consumo de energia e foi desenvolvido por Claude (1900).

No processo Claude, a expansão Joule-Thomson (irreversível) é combinada com a expansão (quase reversível) num motor ou turbina *W*, que recupera parte do trabalho consumido no compressor *A* (Figura 5.27).

O fluxo gasoso, após a refrigeração prévia em *B*, é dividido em duas correntes: uma prossegue no caminho da expansão Joule-Thomson já descrita, enquanto a outra é levada ao motor *W* onde o gás se expande, produzindo trabalho. O gás assim resfriado é recirculado junto com o que retorna da expansão Joule-Thomson.

Existem, nesse processo, dificuldades técnicas relacionadas com os problemas de dilatação desigual das partes móveis do motor.

Os dois tipos de expansão gasosa empregados no processo Claude são (aproximadamente) adiabáticos. Diferem, contudo, porque a expansão Joule-Thomson é irreversível e o trabalho externo produzido é insignificante, enquanto a expansão no motor ou turbina é (aproximadamente) reversível e produz trabalho. No primeiro tipo de expansão, a queda de temperatura do gás deve ser atribuída ao "trabalho interno", expressão inadequada para exprimir a conversão da energia cinética das moléculas em energia potencial, decorrente do afastamento das mesmas. No segundo tipo de expansão, a energia cinética das moléculas é, em grande parte, convertida em trabalho externo realizado no motor.

O consumo de gases liqüefeitos vem aumentando continuamente. Conhecida é a utilização doméstica do gás liqüefeito e o emprego de oxigênio líquido para a alimentação de fornos de alta temperatura e para a propulsão de foguetes.

O crescimento da indústria química aumentou o consumo de gases puros e a melhor maneira de transportá-los é sob forma líquida em cilindros de aço.

Da mesma forma, a separação de misturas gasosas naturais em seus componentes baseia-se na liqüefação e posterior destilação fracionada. Assim, por exemplo, oxigênio e neônio são obtidos do ar; hélio, do gás natural; propano e butano, dos produtos do petróleo.

A determinação de capacidades térmicas a baixas temperaturas foi possível graças à disponibilidade de nitrogênio líquido, hidrogênio líquido e hélio líquido cujas temperaturas de ebulição são, respectivamente, 77,3 K, 20,4 K e 4,2 K.

Baixas temperaturas são necessárias, também, para o estudo de certos fenômenos curiosos como a supercondutividade de metais.

5.30 – PROBLEMAS PROPOSTOS

5.1) Qual a variação de energia interna de um gás que ao receber uma quantidade de calor de 400 J realiza um trabalho de expansão de 325 J?

5.2) Um mol de água líquida vaporiza isotérmica e reversivelmente na sua temperatura normal de ebulição (100ºC). O calor de vaporização da água é de 40,67 kJ/mol nessa temperatura. Calcule w, q, ΔU e ΔH.

5.3) Cem gramas de benzeno vaporizam reversivelmente em sua temperatura de ebulição (80,1ºC). Calcule ΔH e ΔU correspondentes, sabendo que o calor de vaporização do benzeno é de 394,55 $J.g^{-1}$.

5.4) Um gás ideal passa de um estado inicial onde ocupa um volume de 2 litros sob pressão de 2 atm na temperatura de 25ºC para um estado final onde ocupa um volume de 4 litros. A transformação é isotérmica e ocorre reversivelmente. Calcule o trabalho produzido, o calor absorvido e as variações de energia interna e entalpia sofridas pelo gás.

5.5) Calcule o trabalho necessário para comprimir isotérmica e reversivelmente 8,0 móis de um gás ideal, na temperatura de 25ºC, de modo a reduzir seu volume a metade do valor inicial.

5.6) Um recipiente de aço, de volume constante, mantido a 30°C, contém 56 gramas de nitrogênio cuja capacidade térmica molar a volume constante é igual a 21 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Calcule a quantidade de calor que deve ser fornecida ao gás para duplicar sua pressão. Calcule também ΔU e ΔH para o processo.

5.7) Um mol de gás ideal monoatômico, inicialmente na temperatura de 273 K e pressão de 1 atm, sofre uma transformação reversível na qual seu volume é duplicado. A natureza do processo não é especificada mas sabe-se que ΔH é igual a 2,1 kJ e q é igual a 1,68 kJ.

a) Calcule a temperatura e a pressão finais, assim como ΔU e w do processo;

b) Se o gás fosse levado às mesmas condições finais por um processo constando de uma transformação isocórica e uma isotérmica, ambas reversíveis, quais seriam os valores de ΔU, ΔH, q e w nesse caso?

5.8) Um mol de xenônio, inicialmente à pressão de 2 atm na temperatura de 273 K, é levado a uma pressão final de 4 atm por um processo definido por P/V = constante. Calcule V_1, V_2, T_2, ΔU, ΔH, w e q.

5.9) Um mol de um gás ideal expande irreversivelmente contra uma pressão externa constante, P_2, de um estado de coordenadas (T, P_1, V_1) para um estado de coordenadas (T, P_2, V_2). Qual a maior massa M que pode ser elevada a uma altura h nesta expansão? Se h = 10 cm, $P_1 = 1 \times 10^5$ Pa, $P_2 = 5 \times 10^4$ Pa e T = 300 K, calcule o valor de M.

5.10) Um mol de nitrogênio é aquecido de 0ºC a 110ºC sob pressão constante. Calcule ΔH e ΔU para esse processo, supondo que:

a) o calor específico médio seja $\langle c_p \rangle = 1{,}02\ J.K^{-1}g^{-1}$;

b) neste intervalo de temperatura $\overline{C}_P = 27{,}2 + 4 \times 10^{-3} T\ J.K^{-1}mol^{-1}$.

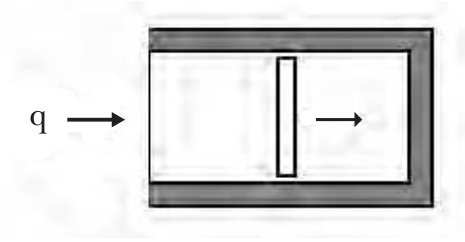
5.11) Em um cilindro, termicamente isolado, um pistão pode ser movido sem atrito na direção horizontal. Os compartimentos de ambos os lados do pistão contêm um gás ideal. A temperatura e a pressão iniciais (25ºC, 1 atm) são as mesmas em ambos os compartimentos assim como os volumes dos espaços que contêm o gás (20 litros de cada lado). O gás do compartimento esquerdo é aquecido gradualmente até que a pressão do gás no lado direito atinge 2 atm. Supondo $\overline{C}_V = 21\ J.K^{-1}mol^{-1}$ e $\gamma = 1{,}4$ calcule:

a) o trabalho realizado para comprimir o gás no compartimento direito;

b) a temperatura final do gás no compartimento direito;

c) a temperatura final no lado esquerdo do pistão;

d) o calor fornecido ao sistema.



5.12) Um mol de gás ideal, com $\overline{C}_V$= 21 J.K^{-1}mol^{-1}, inicialmente a 273 K e 1 atm, é submetido ao seguinte ciclo reversível:

a) aquecimento a volume constante até duplicar a temperatura inicial;

b) expansão adiabática até voltar à temperatura inicial;

c) compressão isotérmica até voltar ao estado inicial.

Calcule q, w, ΔU e ΔH para as etapas **a** e **b** e para o ciclo.

5.13) Três móis de um gás ideal monoatômico a 25ºC e 5 atm de pressão expandem adiabaticamente contra uma pressão constante de 2 atm até que sua pressão atinja esse valor. Calcule a temperatura final do gás, ΔU, ΔH, q e w para o processo.

5.14) Cinco móis de um gás ideal diatômico ocupam um volume de 10,0 litros sob pressão de 2,0 bar. Calcule q, w, ΔU, ΔH e a temperatura final quando o gás é comprimido adiabaticamente com uma pressão de 5,0 bar até que sua pressão atinja esse valor.

RESPOSTAS

5.1) 75 J

5.2) $w = -3{,}10$ kJ;

$q = 40{,}67$ kJ;

$\Delta U = 35{,}57$ kJ;

$\Delta H = 40{,}67$ kJ

5.3) $\Delta H = 39{,}46$ kJ;

$\Delta U = 35{,}69$ kJ

5.4) $w = -280{,}92$ J;

$q = 280{,}92$ J;

$\Delta U = 0$;

$\Delta H = 0$

5.5) $w = -13{,}7$ kJ

5.6) $q = 12{,}73$ kJ;

$\Delta U = 12{,}73$ kJ;

$\Delta H = 17{,}77$ kJ

5.7) a) $T_2 = 374$ K, P = 0,68 atm, $\Delta U = 1{,}26$ kJ, $w = 0{,}42$ kJ;

b) $\Delta U = 1{,}26$ kJ, $\Delta H = 2{,}1$ kJ, $q = 1{,}26$ kJ, $w = 0$

5.8) $V_1 = 11{,}2$ L;

$V_2 = 22{,}4$ L;

$T_2 = 1092$ K;

$w = -3{,}40$ kJ;

$q = 13{,}61$ kJ;

$\Delta U = 10{,}21$ kJ;

$\Delta H = 17{,}02$ kJ

5.9) 1271,3 kg

5.10) a) $\Delta U = 2227{,}1$ J;

b) $\Delta H = 3141{,}6$ J; $\Delta U = 2221{,}9$ J; $\Delta H = 3136{,}4$ J

5.11) a) $w = 1126$ J;

b) $T_2 = 363{,}75$ K;

c) $T_2 = 828{,}88$ K;

d) 10235 J

5.12) a) $w = 0$;

$q = 5733$ J;

$\Delta U = 5733$ J;

$\Delta H = 8003$ J;

b) $w = -5733$ J; $q = 0$;

$\Delta U = -5733$ J;

$\Delta H = -8003$ J;

ciclo: $w = -5733$ J;

$q = 5733$ J;

$\Delta U = 0$;

$\Delta H = 0$

5.13) $w = -1487$ J;

$q = 0$;

$\Delta U = -1487\ \text{J}$;

$\Delta H = -2479\ \text{J}$

5.14) $\Delta U = 11666\ \text{J}$;

$\Delta H = 16332\ \text{J}$;

$w = 11666\ \text{J}$;

$q = 0$

A Termoquímica

Capítulo 6

6.1 – ENTALPIA DE REAÇÃO

A Termoquímica é a parte da Termodinâmica que se ocupa com as conseqüências da Primeira Lei quando aplicada às reações químicas.

O principal objetivo da Termoquímica é a determinação da entalpia de reação, importante grandeza relacionada com a Primeira Lei. Entalpia de reação é uma das grandezas de reação genericamente definidas na seção 1.26.

Seja um sistema *fechado*, constituído das substâncias *A, B,..., L, M,...* capazes de reagir quimicamente entre si de acordo com a equação estequiométrica:

$$aA + bB + ... = lL + mM + ... \qquad (6.1)$$

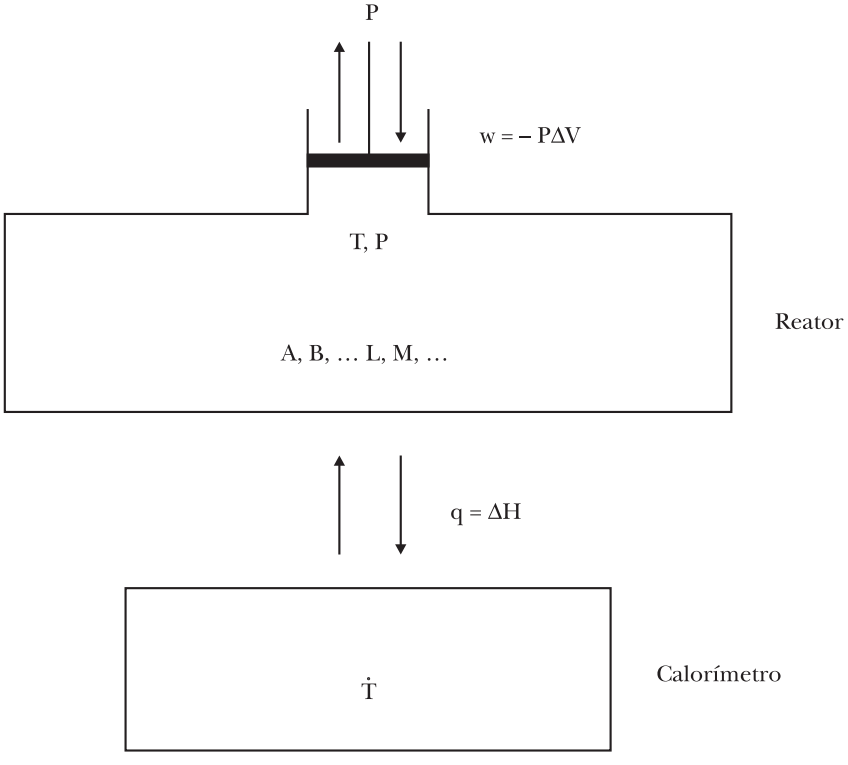


Figura 6.1 – Reação química num sistema em equilíbrio térmico e mecânico com o meio externo

Suponha-se, além disso, que o sistema esteja em equilíbrio térmico ($\dot{T} = T$) e mecânico ($\dot{P} = P$) com o meio externo, mas em desequilíbrio químico. Ocorre, então, uma reação química em direção ao equilíbrio, ao mesmo tempo em que há troca de trabalho, a pressão constante, e de calor, a temperatura constante, com o meio externo (Figura 6.1).

Sob tais condições, a reação é um processo:

a) irreversível, porque ocorre num sistema em desequilíbrio químico;

b) isotérmico e isobárico, porque se realiza a temperatura e pressão constantes, iguais a do meio externo;

c) termelástico, porque nenhum trabalho útil é produzido ($w' = 0$).

Admitindo-se que a reação avança no sentido direto, em busca do equilíbrio, a composição do sistema é determinada, em cada instante, pelo avanço λ da reação e, em cada instante, o coeficiente térmico da reação, já definido na seção 5.18, é dado por:

$$\left(\frac{dq}{d\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = Q_{T,P} \tag{6.2}$$

Esse coeficiente, chamado calor de reação a pressão constante, é expresso em joules por unidade de reação. Ele depende da temperatura T e da pressão P consideradas, assim como da *composição* do sistema determinada pelo avanço λ, em torno do qual foi tomado o intervalo $d\lambda$. Em termos finitos, o calor de reação pode ser considerado como o efeito térmico que seria produzido por uma unidade de reação numa amostra tão grande do sistema que uma unidade de reação não provocaria uma variação sensível em sua composição.

É fácil mostrar que o calor de reação é determinado pela diferença de entalpia entre produtos e reagentes, por unidade de reação. Particularizando a equação (1.123), tem-se:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i = \Delta H_{T,P} \tag{6.3}$$

Comparando as equações (6.3) e (6.2) vê-se que a *entalpia de reação é igual ao calor de reação a pressão constante*:

$$\Delta H_{T,P} = Q_{T,P} \qquad (w' = 0) \tag{6.4}$$

Na equação (6.3), a soma algébrica $\sum_i \nu_i \tilde{H}_i$ é igual à diferença ΔH, porque ν_i é igual ao coeficiente estequiométrico com sinal positivo para os produtos e com sinal negativo quando se tratar de reagentes, ou seja,

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i \tag{6.5}$$

Para a reação simbólica (6.1), tem-se:

$$\Delta H_{T,P} = (l\tilde{H}_L + m\tilde{H}_M + ...) - (a\tilde{H}_A + b\tilde{H}_B + ...) \tag{6.6}$$

Como se vê, a diferença ΔH não representa aqui a variação de entalpia entre dois estados de equilíbrio, mas sim a diferença ou desnível de entalpia entre produtos e reagentes, por unidade de reação, num sistema a temperatura, pressão e composição constantes, determinada esta última pelo avanço λ da reação no instante considerado.

Na realidade, a diferença ΔH varia à medida que a reação progride, porque as entalpias molares parciais $\tilde{H}_i$ dos componentes vão se alterando com a mudança de composição da mistura, ou, dito de outra forma, ΔH é função de λ.

A entalpia de reação ΔH não varia apenas com λ mas também com a temperatura constante T e a pressão constante P em que é determinada. Realmente, a entalpia de um sistema sujeito a uma reação química é uma função

$$H(T, P, \lambda)$$

e, como conseqüência, a função derivada (6.3) depende das mesmas variáveis, isto é,

$$\Delta H(T, P, \lambda) \tag{6.7}$$

Sendo ΔH uma função de estado, um acréscimo infinitesimal de ΔH é uma diferencial exata segundo:

$$d(\Delta H) = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} dT + \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} dP + \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial \lambda}\right]_{T,P} d\lambda \tag{6.8}$$

Para comparar entalpias de diferentes reações é necessário compará-las em condições padronizadas. Define-se a entalpia-padrão de reação ΔH^0 como a diferença de entalpia entre produtos e reagentes em seus estados-padrão, definidos na seção 1.27. Tem-se, então,

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \tag{6.9}$$

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \text{ (reagentes)} \tag{6.10}$$

$$\Delta H^0 = (l\bar{H}_L^0 + m\bar{H}_M^0 + ...) - (a\bar{H}_A^0 + b\bar{H}_B^0 + ...) \tag{6.11}$$

Na entalpia-padrão de reação suprime-se a variável λ assim como a pressão P, que é sempre igual a 1 bar. Trata-se, portanto, de uma quantidade formal, pois as substâncias são consideradas isoladamente umas das outras e não em mistura como realmente se encontram quando reagem entre si. Todavia, a diferença entre ΔH e ΔH^0, chamada entalpia de mistura, não é muito impor-

tante quando comparada com o próprio valor de ΔH^0. Subtraindo-se (6.9) de (6.3), tem-se para a entalpia de mistura, por unidade de reação:

$$\Delta H - \Delta H^0 = \sum_i \nu_i (\tilde{H}_i - \bar{H}_i^0) \tag{6.12}$$

ou

$$\Delta H = \Delta H^0 + \sum_i \nu_i (\tilde{H}_i - \bar{H}_i^0) \tag{6.13}$$

A primeira parcela desta equação é fixa, enquanto a segunda varia com o avanço λ da reação, pois $\tilde{H}_i$ é função de λ, enquanto $\bar{H}_i^0$ é inalterável.

Certos calores de reação, como calores de combustão de sólidos e líquidos, só podem ser determinados a volume constante. Nesse caso, a reação é conduzida em um reator de paredes rígidas de modo que é a pressão do sistema e não o volume que varia durante a reação. O coeficiente térmico da reação chama-se, nesse caso, calor de reação a volume constante, isto é,

$$\left(\frac{dq}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = Q_{T,V}$$

$$\Delta U_{T,V} = Q_{T,V} \qquad (w' = 0) \tag{6.14}$$

O calor de reação a volume constante, ΔU, pode ser convertido, por simples cálculo, em calor de reação a pressão constante, ΔH, notando-se que a diferença entre os dois valores só é significativa quando a variação de volume, ΔV, por unidade de reação, sob pressão constante (volume de reação), for considerável.

O calor de reação, tanto ΔH como ΔU, é medido *isotermicamente* e, por isso, pode-se defini-lo como a quantidade de calor que se deve retirar ou entregar ao sistema, por unidade de reação, para que a temperatura final seja igual à inicial. No primeiro caso a reação se diz *exotérmica* e o efeito térmico é negativo ($Q < 0$); no segundo caso, a reação é *endotérmica* e o efeito térmico é positivo ($Q > 0$).

O calor de reação é um calor latente, tal como os calores de fusão, vaporização etc., que também são medidos isotermicamente. Do ponto de vista microfísico, os calores latentes correspondem, essencialmente, à diferença de energia potencial das partículas entre os dois estados considerados. Assim, o calor de reação corresponde à diferença entre a energia potencial das ligações interatômicas existentes nas moléculas dos produtos e a energia potencial das ligações interatômicas existentes, nas moléculas dos reagentes, incluindo também a diferença de energia potencial que corresponde à diversidade de estados de agregação dos produtos e reagentes.

O calor de reação, tanto ΔH como ΔU, depende da temperatura constante, T, em que é isotermicamente medido. Da mesma forma, o primeiro depende da pressão constante, P, enquanto o segundo depende do volume constante, V, do sistema. Todavia, variações de pressão ou de volume pouco influem sobre o calor de reação.

6.2 – A EQUAÇÃO TERMOQUÍMICA

A equação termoquímica é a equação estequiométrica (6.1) acompanhada da entalpia de reação, ΔH, que corresponde à conversão molar por ela indicada (unidade de reação). Mas, para que sejam unívocos os valores de ΔH, é indispensável indicar os estados dos reagentes e produtos ao lado das fórmulas respectivas. Substâncias puras em fase sólida, líquida ou gasosa são caracterizadas pelas notações (*s*), (*l*), (*g*). No caso de solutos, sua atividade deve ser indicada. Solutos em solução aquosa muito diluída são indicados pela notação (*aq*) e sua entalpia não varia com posteriores acréscimos de solvente. Estados-padrão são definidos para a pressão de 1 bar e isso se indica com o superescrito (°) em ΔH, enquanto a temperatura vai como subscrito de ΔH.

A indicação do estado de agregação das substâncias na equação termoquímica é uma precaução indispensável. Assim, como será mostrado na seção 6.8, a diferença de entalpia entre a água sob forma de vapor e a água sob forma líquida, a 25°C e pressão de 1 bar, é dada pela equação termoquímica

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (g, 1\ \text{bar}) \qquad \Delta H^0_{298} = 44{,}02\ \text{kJ} \tag{6.15}$$

Embora o estado-padrão de uma substância seja definido para uma pressão de 1 bar, deve-se ter presente que variações moderadas de pressão pouco influem sobre a entalpia de fases condensadas (sólidos, líquidos, soluções). Além disso, a entalpia dos gases ideais é independente da pressão, como foi visto, embora o mesmo não se possa dizer dos gases reais.

Como ilustração, devem-se ver as informações contidas nas seguintes equações termoquímicas:

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (l) \qquad \Delta H^0_{298} = -\ 286\ \text{kJ}$$

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = -\ 242\ \text{kJ}$$

A primeira equação informa que a conversão de 2 g de hidrogênio gasoso e 16 g de oxigênio gasoso em 18 g de água líquida, na temperatura de 25°C e pressão de 1 bar, é acompanhada da liberação de 286 kJ. Em outras palavras, a diferença de entalpia de 18 g de H_2O (*l*) e a entalpia de 2 g de H_2 (*g*) + 16 g de O_2 (*g*) é igual a – 286 kJ; a reação é acompanhada de uma diminuição de entalpia (Figura 6.2).

A segunda equação mostra que a queda de entalpia da mesma reação é inferior quando a água formada se encontra na forma de vapor, sob a pressão de 1 bar, a diferença de 44 kJ sendo igual à entalpia de vaporização da água, segundo a equação (6.15).

Além disso, se a primeira reação indicada for conduzida a volume constante, o calor liberta-do mede a diminuição de energia interna:

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (l) \qquad \Delta U_{298} = -\ 282\ \text{kJ}$$

Comparando os dois resultados, vê-se que:

$$\Delta H^0 - \Delta U = -\ 4\ \text{kJ}$$

sendo uma diferença apreciável nesse caso, porque a variação de volume que acompanha a reação conduzida a pressão constante corresponde ao volume de 1,5 móis gasosos (≈ 37,5 litros). Em geral, porém, essa diferença é inferior a 1% do valor de ΔH^0.

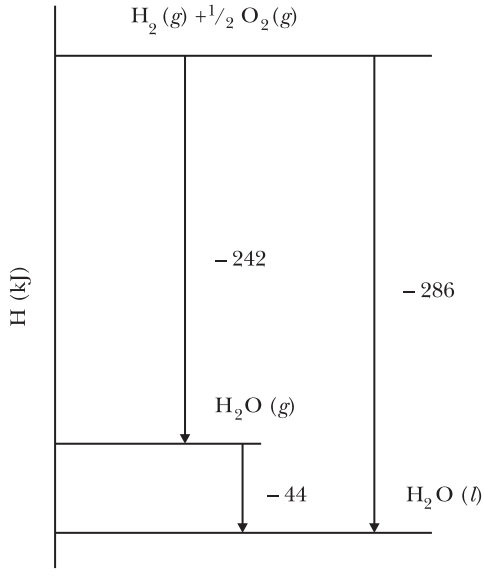


Figura 6.2 – Diagrama de entalpia

Quando se trata da parte elementar da Termoquímica, é habitual escrever uma equação termoquímica sob a forma:

$$H_2\,(g) + ½\,O_2\,(g) = H_2O\,(l) + 286\ kJ$$

Esta formulação se harmoniza com a adotada nesta obra. Basta considerar que as fórmulas das substâncias representam implicitamente as respectivas entalpias molares e, assim, a equação tal como está escrita é homogênea:

$$\bar{H}^0(H_2) + ½\,\bar{H}^0(O_2) = \bar{H}^0\,(H_2O) + 286\ kJ$$

ou

$$\bar{H}^0\,(H_2O) - [\bar{H}^0(H_2) + ½\,\bar{H}^0(O_2)] = -\,286\ kJ$$

ou

$$\Delta H^0 = -\,286\ kJ$$

Sejam considerados ainda mais alguns exemplos de equações termoquímicas, todas referentes a condições padronizadas a 25°C:

$C\,(s,\ grafite) + O_2\,(g) = CO_2\,(g)$ $\qquad \Delta H^0 = -\,394\ kJ$

$H_2\,(g) + I_2\,(s) = 2\ HI\,(g)$ $\qquad \Delta H^0 = 53\ kJ$

$HCl\,(a = 1) + NaOH\,(a = 1) = NaCl\,(a = 1) + H_2O\,(l)$ $\qquad \Delta H^0 = -\,56\ kJ$

Note-se, por fim, que os calores de reação são expressos em kJ e não em J porque as medidas calorimétricas são afetadas de erros superiores a 0,1%.

6.3 – CALORIMETRIA

O calor de reação é medido em função da variação de temperatura de um calorímetro de capacidade térmica conhecida, no interior do qual é colocado o reator (Figura 6.3).

O calorímetro propriamente dito, K, compreende um recipiente com água na qual se encontram imersos o reator, R, um termômetro, T, e um agitador, A. Externamente ao calorímetro, encontra-se ainda uma camisa de água, C, com termômetro, T', e agitador, A'.

A capacidade térmica do calorímetro deve ser suficientemente grande para que a variação de temperatura seja apenas de dois ou três graus com o que se obtém, virtualmente, uma medida *isotérmica* do calor de reação.

Distingue-se entre a calorimetria isotérmica e a calorimetria adiabática conforme a temperatura da camisa externa, C, for mantida constante ou sempre igual à temperatura do calorímetro, durante a operação.

Supondo que se trate de medir o efeito térmico de uma reação exotérmica, pode-se considerar o que segue.

A calorimetria *isotérmica* é empregada, em geral, para a medida de efeitos térmicos de reações rápidas, como são as reações de combustão. O reator é uma "bomba calorimétrica", cilindro de aço no qual uma massa conhecida de um combustível sólido ou líquido é queimada com excesso de oxigênio, sob pressão de 2500 kPa ou mais, de modo a obter-se uma reação rápida e completa. A reação é deflagrada pela passagem de uma corrente elétrica numa resistência introduzida na amostra a queimar.

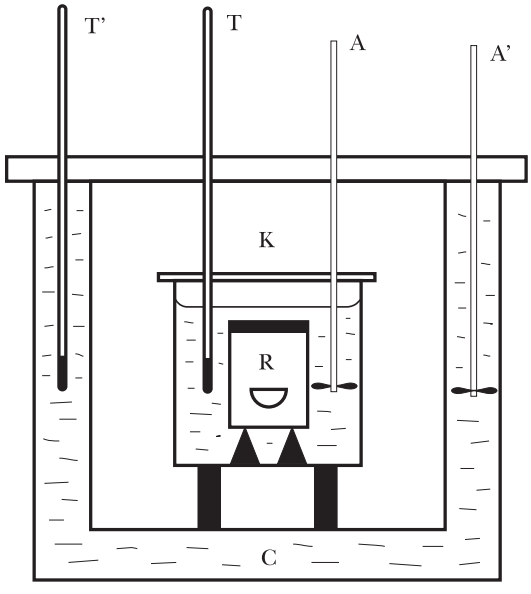


Figura 6.3 – Calorímetro

O calor cedido pela reação é recebido pelo calorímetro cuja temperatura passa de um valor inicial T_1 para um valor máximo T_2. Ao mesmo tempo, uma certa quantidade de calor se transmite, por irradiação, do calorímetro para a camisa externa. Na calorimetria isotérmica, a temperatura dessa camisa se mantém constante seja porque sua capacidade térmica é muito grande em relação ao calor recebido seja porque ela possui um dispositivo termostático. A constância desta temperatura externa ao calorímetro facilita muito o cálculo do calor irradiado, que pode mesmo ser desprezado se a reação for muito rápida e se as paredes do calorímetro e da camisa forem espelhadas.

Efeitos térmicos de reações lentas são medidos mais exatamente num calorímetro *adiabático*. Nesse caso se faz variar a temperatura T' da camisa com a mesma velocidade com que varia a temperatura T do calorímetro, de modo que durante toda a operação $T' = T$ e nenhum calor é irradiado. Este ajustamento é obtido fazendo passar uma corrente elétrica através de uma resistência imersa na camisa, C, através de um dispositivo termelétrico.

Na calorimetria adiabática e a volume constante, a diminuição de energia interna do sistema é igual ao calor recebido pelo calorímetro entre a temperatura T_1 e a temperatura máxima T_2 do calorímetro:

$$\Delta U = C\,(T_2 - T_1) \tag{6.16}$$

onde C é a capacidade térmica do calorímetro suposta inalterável no pequeno intervalo de temperatura $(T_2 - T_1)$.

A capacidade térmica do calorímetro é a soma das capacidades térmicas das diversas massas de diferente natureza que o constituem, incluindo a capacidade térmica dos produtos de reação e dos reagentes eventualmente não transformados, embora esta última contribuição possa ser desprezada em relação às demais parcelas.

Entretanto, a determinação da capacidade térmica do calorímetro se faz em bloco, de uma só vez, com o que o calorímetro fica "calibrado". Para isso, se introduz no calorímetro uma quantidade conhecida de energia ΔU, mede-se o acréscimo de temperatura resultante e tem-se de (6.16):

$$C = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} \tag{6.17}$$

A quantidade de energia ΔU pode ser introduzida no calorímetro mediante um dos seguintes processos:

a) uma certa massa de substância pura cujo calor de combustão é perfeitamente conhecido é queimada no calorímetro. Utiliza-se, em geral, o ácido benzóico, C_6H_5-COOH, cujo calor de combustão é 26,4341 $kJ.g^{-1}$, a pressão constante;

b) uma certa quantidade de trabalho elétrico é dissipado no interior do calorímetro. Esse trabalho será dado, segundo a Lei de Joule, por:

$$\Delta U = I^2\,Rt \text{ joules} \tag{6.18}$$

onde I é a corrente constante, medida em ampères, que percorre a resistência R, expressa em ohms, durante t segundos.

A moderna calorimetria dispensa a determinação da capacidade térmica do calorímetro. Suponha-se uma reação exotérmica que produza no calorímetro um acréscimo de temperatura $(T_2 - T_1)$. Esse é levado novamente à temperatura inicial T_1 e introduz-se no calorímetro uma quantidade de trabalho elétrico capaz de produzir o mesmo efeito $(T_2 - T_1)$. O calor de reação de reação pode, então, ser obtido pela equação (6.18), lembrando que o mesmo será igual a $-\Delta U$, uma vez que o calor recebido pelo calorímetro será igual ao calor desprendido na reação química. O método consiste, portanto, numa medida elétrica do calor de reação e é conhecido como método da substituição porque o fenômeno é substituído pelo fenômeno elétrico capaz de produzir o mesmo efeito térmico.

O efeito térmico medido no calorímetro corresponde ao avanço λ atingido pela reação ao alcançar o equilíbrio, mas o calor de reação é sempre referido a uma unidade de reação. Por isso,

$$\Delta U = -\frac{q}{\Delta n / \nu}$$

sendo Δn a quantidade de um reagente desaparecida ou de um produto formado e ν o respectivo coeficiente estequiométrico. A quantidade de calor q corresponde ao calor recebido pelo calorímetro como conseqüência do efeito térmico da reação química.

6.4 – RELAÇÃO ENTRE O CALOR DE REAÇÃO A PRESSÃO CONSTANTE E O CALOR DE REAÇÃO A VOLUME CONSTANTE

Calores de reação determinados a volume constante, como é geralmente o caso dos calores de combustão de sólidos e líquidos, podem ser convertidos, por simples cálculo, em calores de reação a pressão constante. Para isso, considere-se que:

$$H = U + PV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + P\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P}$$

ou

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V \qquad (6.19)$$

Demonstra-se, contudo, que a diferença entre ΔU_P e ΔU_V é muito pequena em relação ao próprio calor de reação. Por isso, pode-se escrever:

$$\Delta H_P \approx \Delta U_V + P\Delta V$$

ou

$$Q_P \approx Q_V + P\Delta V$$

Isso significa que a diferença entre o calor de reação a pressão constante e o calor de reação a volume constante é aproximadamente igual ao trabalho de expansão que é realizado na transformação isobárica, mas não na transformação isométrica.

Para calcular $P\Delta V$ deve-se ter presente que ΔV é o volume de reação, ou seja, a diferença de volume entre produtos e reagentes por unidade de reação:

$$\Delta V = \sum_i \nu_i \tilde{V}_i$$

$$\Delta V = (l\tilde{V}_L + m\tilde{V}_M + ...) - (a\tilde{V}_A + b\tilde{V}_B + ...)$$

O volume de reação é insignificante quando reagentes e produtos se apresentam em fase condensada. Então, $\Delta V \approx 0$ e

$$\Delta H_P \approx \Delta U_V$$

Diversa é a situação quando uma ou mais substâncias que participam da reação se encontram na forma gasosa, porque então o trabalho de expansão pode ser apreciável. Desprezando o volume dos sólidos e dos líquidos e considerando apenas o volume V_1 dos reagentes gasosos e o volume V_2 dos produtos gasosos,

$$P\Delta V = P\,(V_2 - V_1)_g = n_2RT - n_1RT = (\Delta n)_g RT$$

onde $(\Delta n)_g$ é a variação *estequiométrica* do número de móis gasosos e onde se admitiu também comportamento ideal dos gases.

Resulta assim, como segunda simplificação da equação (6.19),

$$\Delta H_P \approx \Delta U_V + (\Delta n)_g RT$$

ou suprimindo os subscritos, como é habitual,

$$\Delta H \approx \Delta U + (\Delta n)_g RT \qquad (6.20)$$

Exemplo 6.1

O calor de combustão do naftaleno sólido, a 25°C e a volume constante é $\Delta U = -5343$ kJ. Qual será o calor de combustão a pressão constante, na mesma temperatura?

A reação é:

$$C_{10}H_8\,(s) + 12\,O_2\,(g) = 10\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$$

$$(\Delta n)_g = 10 - 12 = -2$$

$$RT \approx 8{,}314 \times 298 \approx 2{,}48 \text{ kJ}$$

$$(\Delta n)_g RT \approx -2 \text{ x } 2{,}48 \approx 4{,}96 \text{ kJ}$$

Portanto, segundo a equação (6.20),

$$\Delta H = -5343 - 4{,}96 = -5347{,}96 \text{ kJ}$$

Vê-se que, nesse caso, apesar de uma variação de volume de dois móis gasosos, cerca de 50 L, a 1 bar e 25°C, a diferença entre ΔH e ΔU é de apenas 0,1%.

6.5 – LEIS DA TERMOQUÍMICA

Duas leis da Termoquímica – a primeira descoberta por Lavoisier e Laplace (1780), a segunda por Hess (1840) – são simples corolários da Primeira Lei, embora tenham sido estabelecidas antes desta.

É conseqüência da Primeira Lei que a entalpia (assim como a energia interna) é uma propriedade termodinâmica ou função de estado. Como tal, a entalpia de reação definida pela equação (6.5) é uma diferença ΔH que só depende da natureza dos produtos e dos reagentes (e dos estados em que os mesmos se encontram).

A Lei de Lavoisier e Laplace afirma que o calor de decomposição de um composto em seus elementos é igual ao calor de formação do mesmo composto a partir de seus elementos, porém com o sinal contrário.

Essa lei pode ser generalizada para qualquer reação química, pois, se a entalpia de uma reação for $H_2 - H_1 = Q$, a entalpia da reação inversa será $H_1 - H_2 = -Q$. Em outras palavras, sempre que se multiplicar uma reação termoquímica por (–1) o mesmo acontece com o valor de ΔH.

Observem-se os exemplos a 25°C:

$$S\ (s) + O_2\ (g) = SO_2\ (g) \qquad \Delta H^0 = -296{,}8 \text{ kJ}$$

$$SO_2\ (g) = S\ (s) + O_2\ (g) \qquad \Delta H^0 = 296{,}8 \text{ kJ}$$

$$H_2O\ (g) + C\ (s) = CO\ (g) + H_2\ (g) \qquad \Delta H^0 = 131{,}3 \text{ kJ}$$

$$CO\ (g) + H_2\ (g) = H_2O\ (g) + C\ (s) \qquad \Delta H^0 = -131{,}3 \text{ kJ}$$

Note-se que é muito fácil determinar experimentalmente o efeito térmico ΔH de uma reação, quando esta possui uma elevada constante de equilíbrio. É que, nesse caso, é considerável o avanço no sentido direto, quando se parte dos reagentes, como se verifica, por exemplo, na reação de formação do SO_2 (*g*) a 25°C. Em contrapartida, a reação inversa terá uma constante de equilíbrio extremamente pequena e a determinação do calor de reação ΔH é praticamente impossível, como é o caso da decomposição do SO_2 a 25°C. De fato, só a temperaturas muito altas dá-se uma decomposição apreciável do SO_2 em seus elementos.

A Lei de Hess, conhecida também como Lei da Soma Constante dos Calores de Reação, estabelece que o efeito térmico de uma reação é o mesmo, quer se verifique numa única ou em diversas etapas.

Sejam considerados os reagentes $aA + bB$, que podem ser convertidos nos produtos $lL + mM$ diretamente ou através de substâncias intermediárias, conforme indica o Diagrama 6.1.

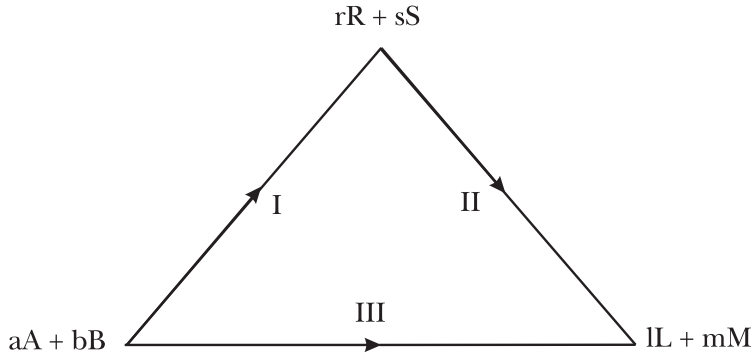


Diagrama 6.1

Segundo a Lei de Hess, deve-se ter:

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} = \Delta H_{III}$$

Fazendo-se a mesma operação aditiva com as equações termoquímicas correspondentes, tem-se:

$$\begin{array}{ll} aA + bB = rR + sS & \Delta H_I \\ rR + sS = iL + mM & \Delta H_{II} \\ \hline aA + bB = iL + mM & \Delta H_{III} \end{array}$$

Generalizando, *qualquer operação linear* (soma, subtração, multiplicação, divisão) *feita com as equações termoquímicas é implicitamente feita com os efeitos térmicos das reações que elas representam.*

Este resultado se deve a que as fórmulas que figuram nas equações termoquímicas representam não só as espécies químicas mas também as propriedades extensivas correspondentes.

O grande valor prático da Lei de Hess está em que ela permite calcular entalpias de reação cuja determinação seria difícil ou mesmo impossível, bastando, nesses casos, fazer uso dos efeitos térmicos já conhecidos e de fácil determinação experimental.

Supondo que se queira determinar o calor de formação do CS_2 (l) segundo a reação

$$C\ (s) + 2\ S\ (s) = CS_2\ (l)$$

que, como tantas outras, não pode ser conduzida num calorímetro.

Esta quantidade pode ser calculada com o auxílio da Lei de Hess, por meio tão somente de calores de combustão, quantidades essas de fácil e segura determinação calorimétrica. Considere-se, para isso, o Diagrama 6.2.

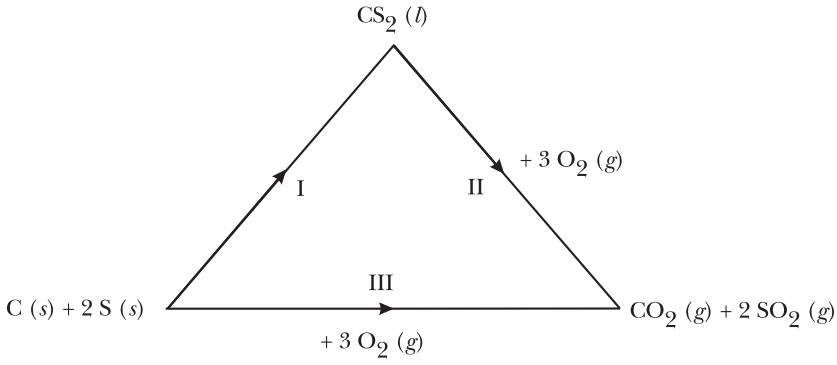


Diagrama 6.2

Segundo a Lei de Hess,

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} = \Delta H_{III}$$

ou

$$\Delta H_I = \Delta H_{III} - \Delta H_{II}$$

Esta equação dá a regra segundo a qual o calor de formação de um composto é igual ao calor de combustão dos elementos constituintes menos o calor de combustão do composto. A regra se aplica, evidentemente, aos casos em que o composto e os elementos são combustíveis.

Os dados calorimétricos necessários para o cálculo do calor de formação do $CS_2(l)$ são dados a seguir pelas equações (*a*), (*b*), (*c*). A operação (*a*) + (*b*) – (*c*) dá o resultado procurado a 25°C:

a) C (*s*) + O_2 (*g*) = CO_2 (*g*) $\qquad \Delta H^0 = -393{,}5$ kJ

b) 2 S (*s*) + 2 O_2 (*g*) = 2 SO_2 (*g*) $\qquad \Delta H^0 = 2 \times (-296{,}8) = -593{,}6$ kJ

c) CS_2 (*l*) + 3 O_2 (*g*) = CO_2 (*g*) + 2 SO_2 (*g*) $\qquad \Delta H^0 = -1076{,}7$ kJ

C (*s*) + 2 S (*s*) = CS_2 (*l*) $\qquad \Delta H^0 = (-393{,}5 - 593{,}6) - (-1076{,}7) = 89{,}6$ kJ

Este resultado pode ser generalizado para qualquer reação em que reagentes e produtos sejam combustíveis, como se verifica em muitas reações da Química Orgânica. Representando por ΔH_c o calor de combustão de uma substância,

$$\Delta H = -\sum_i \nu_i (\Delta H_c)_i \text{ (reagentes)} - \sum_i \nu_i (\Delta H_c)_i \text{ (produtos)} \qquad (6.21)$$

ou, em outras palavras, *o efeito térmico de uma reação é igual ao calor de combustão dos reagentes menos o calor de combustão dos produtos.*[7]

[7] Ao interpretar a equação (6.21) é importante lembrar que, conforme foi convencionado, ν_i é igual ao coeficiente estequiométrico com sinal negativo para os reagentes e igual ao coeficiente estequiométrico com sinal positivo para os produtos.

Compostos orgânicos contendo carbono e hidrogênio, ou também oxigênio, dão como produtos de combustão apenas CO_2 (*g*) e H_2O (*l*). Alguns calores de combustão se encontram reunidos na Tabela 6.1.

TABELA 6.1 – ENTALPIAS DE COMBUSTÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS A 25°C E 1 bar (kJ.mol^{-1})

Substância	Fórmula	$\Delta H°$
Metano (*g*)	CH_4	– 890,36
Etano (*g*)	C_2H_6	– 1559,88
Propano (*g*)	C_3H_8	– 2220,03
n-Butano (*g*)	C_4H_{10}	– 2878,51
n-Pentano (*g*)	C_5H_{12}	– 3536,15
Eteno (*g*)	C_2H_4	– 1410,97
Acetileno (*g*)	C_2H_2	– 1299,63
Benzeno (*g*)	C_6H_6	– 3293,64
Benzeno (*l*)	C_6H_6	– 3267,62
Tolueno (*s*)	C_7H_8	– 3910,37
Naftaleno (*s*)	$C_{10}H_8$	– 5138,71
Sacarose (*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	– 5643,80
Metanol (*l*)	CH_3OH	– 726,64
Etanol (*l*)	C_2H_5OH	– 1366,91
Acido acético (*l*)	CH_3COOH	– 871,69
Ácido benzóico (*s*)	C_6H_5COOH	– 3226,70

Para determinar o calor de hidrogenação do propeno a 25°C segundo:

$$C_3H_6\ (g) + H_2\ (g) = C_3H_8\ (g)$$

Os calores de combustão a 25°C e pressão de 1 bar são os seguintes:

$$C_3H_6\ (g)\text{: } -2058{,}11\ \text{kJ}\quad H_2\ (g)\text{: } -285{,}77\ \text{kJ}\quad C_3H_8\ (g)\text{: } -2220{,}03\ \text{kJ}$$

Então, segundo a regra anteriormente enunciada,

$$\Delta H^0_{298} = (-2058{,}11 - 285{,}77) - (-2220{,}03) = -123{,}85\ \text{kJ}$$

6.6 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Entalpia de formação ou calor de formação de um composto é a diferença entre a entalpia do composto e a dos elementos de que é constituído, por mol do composto. Esta quantidade vai depender, naturalmente, dos estados em que se encontram o composto e os elementos.

Por isso, para ter um valor unívoco da entalpia de formação, define-se a entalpia-padrão de formação de um composto como a diferença entre a entalpia do composto no seu estado-padrão e a dos elementos constituintes em seus estados de referência a 25°C ou na temperatura indicada.

Como *estado de referência* de um elemento, entende-se o estado mais estável do elemento, sob a pressão de 1 bar, na temperatura de 25°C ou na considerada. Assim, para os elementos hidrogênio, iodo, bromo, carbono e enxofre, os estados de referência a 25°C são, respectivamente, H_2 (*g*), I_2 (*s*), Br_2 (*l*), C (*s*, grafite), S (*s*, rômbico), sempre sob pressão de 1 bar.

A entalpia-padrão de formação ΔH^0_f pode ser considerada a entalpia do composto numa escala relativa de entalpia, na qual seriam nulas as entalpias dos elementos nos seus estados de referência. É nula, portanto, a entalpia de formação dos elementos em seus estados de referência, mas não a entalpia de formação dos elementos em qualquer outro estado. Assim, não é nula a entalpia de formação do hidrogênio atômico (H), do ozônio (O_3) e do carbono sob forma de diamante ou do enxofre sob forma monoclínica na temperatura de 25°C.

Entalpias de formação são de grande utilidade em Termoquímica. Alguns valores foram reunidos na Tabela 6.2, outros se encontram no Apêndice A.

Quanto à determinação das entalpias de formação, deve-se observar o seguinte:

a) os calores de formação dos óxidos são os calores de combustão dos elementos correspondentes em seus estados de referência e podem ser determinados, em geral, diretamente no calorímetro;

b) muitos compostos não se formam diretamente a partir dos elementos e o seu calor de formação é determinado indiretamente com o auxílio da Lei de Hess, utilizando-se os calores de combustão, na forma da equação (6.21).

Alguns calores de formação a 25°C são dados a seguir:

$$C\ (s) + O_2\ (g) = CO_2\ (g) \qquad \Delta H^0_f = -393{,}5\ \text{kJ}$$

$C\ (s) + 2\ H_2\ (g) = CH_4\ (g)$ $\Delta H_f^0 = -74{,}85$ kJ

$\frac{1}{2}\ H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ Cl_2\ (g) = HCl\ (g)$ $\Delta H_f^0 = -92{,}31$ kJ

$H_2\ (g) + S\ (s) + 2\ O_2\ (g) = H_2SO_4\ (l)$ $\Delta H_f^0 = -814{,}00$ kJ

$12\ C\ (s) + 11\ H_2\ (g) + 11/2\ O_2\ (g) = C_{12}H_{22}O_{11}\ (s)$ $\Delta H_f^0 = -2231{,}75$ kJ

TABELA 6.2 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO A 25°C E 1 bar (kJ.mol^{-1})

Substância	ΔH_f^0	Substância	ΔH_f^0
$H_2\ (g)$	0,00	$CaO\ (s)$	−635,55
$H\ (g)$	217,97	$CaCO_3\ (s)$	−1206,87
$H_2O\ (g)$	−241,82	$CaCl_2\ (s)$	−794,96
$H_2O\ (l)$	−285,83	$CuO\ (s)$	−155,23
$HCl\ (g)$	−92,31	$CuCl_2\ (s)$	−205,85
$HI\ (g)$	26,48	$Fe_2O_3\ (s)$	−822,16
$H_2S\ (g)$	−20,63	$I_2\ (s)$	0,00
C (*s*, grafite)	0,00	$I_2\ (g)$	62,44
C (*s*, diamante)	1,90	$KCl\ (s)$	−435,87
$CO\ (g)$	−110,52	$NaCl\ (s)$	−411,00
$CO_2\ (g)$	−393,51	$NaOH\ (s)$	−426,73
$CS_2\ (g)$	117,36	$MgO\ (s)$	−601,83
$CH_4\ (g)$	−74,81	$NH_3\ (g)$	−46,11
$C_2H_2\ (g)$	226,73	S (rômbico)	0,00
$C_2H_4\ (g)$	52,26	S (monoclínico)	0,30
$C_2H_6\ (g)$	−84,68	$SO_2\ (g)$	−296,83

6.7 – CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO

Sabemos que a entalpia de reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e as entalpias os reagentes, por unidade de reação. Em condições padronizadas,

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \text{ (reagentes)} \qquad (6.10)$$

As entalpias absolutas das substâncias são desconhecidas, mas sendo ΔH^0 uma diferença, elas podem ser substituídas pelas entalpias *relativas*, ou seja, pelas entalpias de formação, consideradas nulas as entalpias de formação dos elementos nos seus estados de referência. Em vez de (6.10) tem-se então:

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_i \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_i \text{ (reagentes)} \qquad (6.22)$$

Isso significa que qualquer calor de reação pode ser determinado caso sejam conhecidos os calores de formação dos compostos que participam da reação.

Este resultado, de grande importância prática, pode ser considerado simples conseqüência da Lei de Hess, como se pode observar pelo exemplo a seguir. Seja a reação:

$$C\ (s) + 2\ H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + 2\ H_2\ (g)$$

Nada impede que se intercale, entre reagentes e produtos, os elementos constituintes, como ilustra o Diagrama 6.3.

$$\Delta H_{III} = \Delta H_I + \Delta H_{II}$$

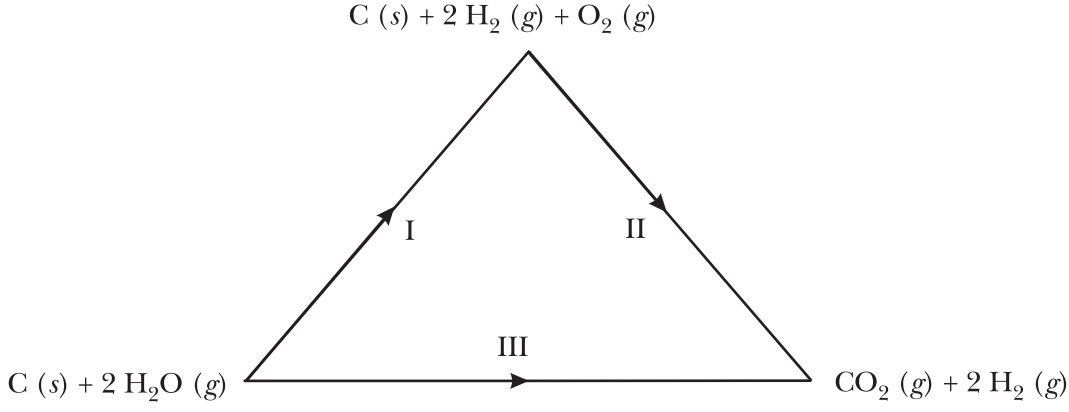


Diagrama 6.3

Então, segundo a Lei de Hess:

Mas ΔH_{I} é duas vezes o calor de formação da H_2O (g) com sinal trocado, enquanto ΔH_{II} é o calor de formação do CO_2 (g). A entalpia de reação, tal como se havia antecipado, será, pois,

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0\, CO_2\ (g) - 2\Delta H_f^0\, H_2O\ (g)$$

É habitual escreverem as entalpias de formação das substâncias abaixo das respectivas fórmulas, fazendo então subtração de acordo com a regra (6.22):

$$C(s) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$0 \qquad 2(-241{,}84) \quad -393{,}51 \qquad 0$$

$$\Delta H^0 = (-393{,}51 + 0) - (-2 \times 241{,}84 + 0) = 90{,}17\ \text{kJ}$$

A mesma regra permite determinar a entalpia de formação de um composto que participa de uma reação quando são dados o efeito térmico da reação e os calores de formação dos demais componentes da reação. Determina-se a entalpia de formação do eteno em função dos dados indicados a seguir:

$$C_2H_4\ (g) + H_2O\ (l) = C_2H_5OH\ (l) \qquad\qquad \Delta H^0_{298} = -44{,}10\ \text{kJ}$$

$$x \qquad -285{,}85 \qquad -277{,}69$$

$$-44{,}10 = -277{,}69 - (x - 285{,}85)$$

$$x = 44{,}10 - 277{,}69 + 285{,}85 = 52{,}26\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_f^0 \quad C_2H_4\ (g) = 52{,}26\ \text{kJ}$$

6.8 – ENTALPIA DE MUDANÇA DE FASE

Entalpia de mudança de fase é uma das grandezas de mudança de fase genericamente definidas na seção 1.25.

Seja considerada uma substância pura, cujas fases estejam em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes. É óbvio que a entalpia molar da substância não é a mesma em fases distintas por serem diversos os estados de agregação. A diferença ou desnível de entalpia, por mol de substância, entre as duas fases

$$\Delta H = \bar{H}^{(2)} - \bar{H}^{(1)}$$

chama-se *entalpia de mudança de fase*, porque representa também a variação de entalpia que sofreria o sistema por efeito da transferência de um mol de substância da fase (1) para a fase (2), em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes.

Nessas condições, o processo é:

a) reversível, porque ocorre entre fases em equilíbrio;

b) isotérmico e isobárico;

c) termelástico ($w' = 0$).

Como o processo é isobárico e termelástico, ΔH é medido pelo calor recebido pelo sistema. Mas esse calor é recebido reversivelmente e, portanto,

$$\Delta H = q_r$$

Esta quantidade é também conhecida como efeito térmico de mudança de fase e toma o nome de calor de fusão, de vaporização, de sublimação, de mudança de forma cristalina, conforme a natureza das fases entre as quais se verifica a transferência de substância.

Em Termoquímica, as mudanças de fases e os respectivos efeitos térmicos são indicados sob a forma de equações que obedecem às convenções estabelecidas para as reações químicas. Assim, para a fusão de um mol de água a 0°C e pressão de 1 bar, escreve-se:

$$H_2O\ (s) = H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{273} = 6{,}02\ kJ$$

Para a vaporização de um mol de água líquida a 25°C, em equilíbrio com o próprio vapor, cuja pressão nesta temperatura é de 23,76 mmHg = 0,0313 atm, tem-se:

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (g,\ 0{,}0313\ atm) \qquad \Delta H_{298} = 44{,}00\ kJ$$

Mas como os estados-padrão são definidos para a pressão de 1 bar, seria conveniente avaliar o efeito térmico a 25°C para esta condição. Se fosse possível comprimir o vapor de água, a 25°C, de 0,0313 atm a 1 bar (1,013 atm), sem liqüefazê-lo, o cálculo daria:

$$H_2O\ (g,\ 0{,}013\ atm) = H_2O\ (g,\ 1\ bar) \qquad \Delta H_{298} = 0{,}02\ kJ$$

Somando as duas últimas equações, obtém-se:

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (g,\ 1\ bar) \qquad \Delta H^0_{298} = 44{,}02\ kJ$$

que nos dá a entalpia-padrão de vaporização da água a 25°C, já referida na equação (6.15).

A conversão de uma substância sólida, de uma a outra forma cristalina, é também uma mudança de fase, cujo efeito térmico pode ser determinado indiretamente, com base na Lei de Hess.

O efeito térmico que acompanha a conversão da grafite em diamante a 25°C e 1 bar, pode ser determinado a partir dos calores de combustão das duas formas alotrópicas:

$$C\ (\text{grafite}) + O_2\ (g) = CO_2\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = -\,393{,}5\ kJ$$

$$C\ (\text{diamante}) + O_2\ (g) = CO_2\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = -\,395{,}4\ kJ$$

Subtraindo estas equações resulta:

$$C\ (\text{grafite}) = C\ (\text{diamante}) \qquad \Delta H^0_{298} = 1{,}9\ kJ$$

que é o calor de formação do diamante, pois a grafite é o estado de referência do carbono por ser a forma mais estável a 25°C.

6.9 – ENTALPIA DE MISTURA OU CALOR DE SOLUÇÃO

Entalpia de mistura é uma das grandezas de mistura genericamente definidas na seção 1.24. Devido à interação entre as moléculas das substâncias que se misturam para formar uma solução, a entalpia molar parcial $\tilde{H}_i$ de um componente da solução não é igual à entalpia molar $\bar{H}_i$ do componente puro e varia, além disso, com a composição da solução resultante. Chama-se entalpia de mistura ou calor de solução a diferença entre a entalpia da solução e as entalpias dos componentes puros, em dadas condições de pressão e temperatura.

A formação de uma solução a partir dos componentes puros, nessas condições, é um processo:

d) irreversível;

e) isotérmico e isobárico;

f) termelástico ($w' = 0$).

Considere-se o caso mais simples de uma solução *binária*, formada por n_1 móis de um componente, A_1, que será denominado solvente e n_2 móis de outro componente, A_2, que será denominado soluto. O processo pode ser representado pela equação:

$$n_1A_1 + n_2A_2 = n_1A_1.n_2A_2$$

O calor de solução resulta, pois, da diferença:

$$\Delta H = H \text{ (solução)} - H \text{ (componentes puros)} \tag{6.23}$$

Mas a entalpia da solução é

$$H = n_1\tilde{H}_1 + n_2\tilde{H}_2 \tag{6.24}$$

e, por isso,

$$\Delta H = (n_1\tilde{H}_1 + n_2\tilde{H}_2) - (n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2) \tag{6.25}$$

$$\Delta H = n_1(\tilde{H}_1 + \bar{H}_1) - n_2(\tilde{H}_2 + \bar{H}_2) \tag{6.26}$$

$$\Delta H = n_1\Delta H_1 + n_2\Delta H_2 \tag{6.27}$$

Como se vê, o calor de solução é uma quantidade extensiva e resulta da variação de entalpia do solvente $n_1\Delta H_1$ e da variação de entalpia do soluto $n_2\Delta H_2$.

As diferenças

$$\Delta H_1 = \tilde{H}_1 - \bar{H}_1 \qquad \text{e} \qquad \Delta H_2 = \tilde{H}_2 - \bar{H}_2 \tag{6.28}$$

são chamadas, respectivamente, de calor diferencial de solução do solvente e calor diferencial de solução do soluto. Elas correspondem às transferências

A_1 (puro) = A_1 (na solução) $\qquad\qquad$ A_2 (puro) = A_2 (na solução)

e variam naturalmente com a composição da solução considerada.

6.10 – CALOR INTEGRAL DE SOLUÇÃO

O calor de solução chama-se *calor integral de solução* quando se refere a um mol de solvente ou a um mol de soluto, especificada a composição da solução considerada. A primeira grandeza chama-se calor integral de solução do solvente e a segunda, calor integral de solução do soluto.

Dividindo-se a equação (6.27) por n_1, tem-se a primeira grandeza; dividindo por n_2, tem-se a segunda:

$$\Delta H \text{ (por mol de solvente)} = \Delta H_1 + \frac{n_2}{n_1}\Delta H_2 \tag{6.29}$$

$$\Delta H \text{ (por mol de soluto)} = \frac{n_1}{n_2}\Delta H_1 + \Delta H_2 \tag{6.30}$$

Considerando apenas a primeira quantidade, vê-se que, embora referida a um mol de solvente, ela depende de n_1/n_2, ou seja, do número de móis de solvente em que foi dissolvido um mol do soluto; em outros termos, depende da diluição da solução resultante.

Tome-se como exemplo o calor integral de solução do H_2SO_4 (l) na água a 25°C, que apresenta valores elevados devido à forte interação entre soluto e solvente, responsável pela ionização do ácido.

	n_1/n_2		
(1)	1/1	$H_2SO_4\ (l) + H_2O\ (l) = H_2SO_4(H_2O)$	$\Delta H = -28{,}53$ kJ
(2)	10/1	$H_2SO_4\ (l) + 10\ H_2O\ (l) = H_2SO_4(10\ H_2O)$	$\Delta H = -67{,}95$ kJ
(3)	50/1	$H_2SO_4\ (l) + 50\ H_2O\ (l) = H_2SO_4(50\ H_2O)$	$\Delta H = -74{,}35$ kJ
(4)	200/1	$H_2SO_4\ (l) + 200\ H_2O\ (l) = H_2SO_4(200\ H_2O)$	$\Delta H = -75{,}86$ kJ
(5)	800/1	$H_2SO_4\ (l) + 800\ H_2O\ (l) = H_2SO_4(800\ H_2O)$	$\Delta H = -79{,}45$ kJ
(6)	3200/1	$H_2SO_4\ (l) + 3200\ H_2O\ (l) = H_2SO_4(3200\ H_2O)$	$\Delta H = -83{,}89$ kJ
(7)	∞/1	$H_2SO_4\ (l) + aq = H_2SO_4(aq)$	$\Delta H = -96{,}19$ kJ

Estes resultados podem ser registrados num diagrama (Figura 6.4), verificando-se que ΔH aumenta com a diluição, a princípio rapidamente, mas tende logo assintoticamente para um valor limite a diluição infinita.

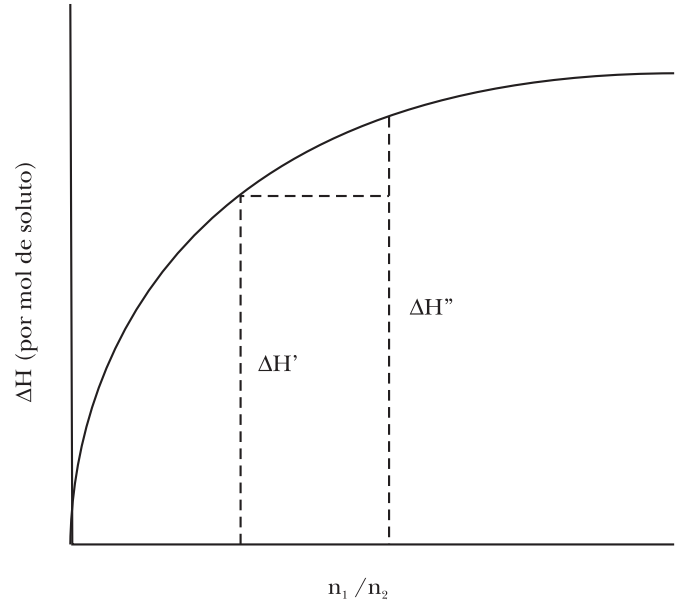


Figura 6.4 – Variação do calor integral de solução do soluto com a diluição

Os valores de ΔH estão repetidos na Tabela 6.3, mas nela se encontram também as contribuições ΔH_1 por mol de solvente e ΔH_2 por mol de soluto para o valor total de ΔH.

Nota-se que, a pequena diluição, é o solvente que sofre a maior variação de entalpia, enquanto a grandes diluições prepondera a variação de entalpia do soluto, pois o solvente se encontra num estado muito próximo ao do solvente puro e ΔH_1 tende a anular-se.

O valor limite do calor integral de solução na água é característico de cada soluto. Tem-se, para alguns cloretos, os seguintes valores de ΔH, em kJ, a diluição infinita, na temperatura de 25°C:

HCl	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
– 75,14	– 37,15	– 3,89	– 17,24	– 16,73	– 17,99

O efeito térmico que acompanha a diluição de um mol de soluto entre duas concentrações é chamado calor de diluição do soluto. Sendo $\Delta H'$ e $\Delta H''$ os calores de solução do soluto em distintas concentrações, o calor de diluição entre essas concentrações será:

$$\Delta H = \Delta H'' - \Delta H' \qquad (6.31)$$

Assim, subtraindo a equação (3) da equação (4), tem-se o calor de diluição do H_2SO_4 de 50 para 200 móis de água:

$$H_2SO_4\ (50\ H_2O) + 150\ H_2O\ (l) = H_2SO_4\ (200\ H_2O) \qquad \Delta H = -1{,}51\ kJ$$

Analogamente, subtraindo (3) de (7), resulta:

$$H_2SO_4\ (50\ H_2O) + aq = H_2SO_4\ (aq) \qquad \Delta H = -21{,}84\ kJ$$

TABELA 6.3 – CALOR INTEGRAL DE SOLUÇÃO DO H_2SO_4 (l) NA ÁGUA E CALORES DIFERENCIAIS DE SOLUÇÃO A 25°C

n_1 / n_2	ΔH kJ	ΔH_1 kJ	ΔH_2 kJ
1	−28,53	−19,79	−8,74
10	−67,95	−0,974	–58,20
50	−74,35	−0,023	−73,14
200	−75,86	−0,00904	−74,06
800	−79,45	−0,00381	−76,40
3200	−83,89	−0,00109	−80,42
∞	−96,19	0	−96,19

6.11 – CALOR DIFERENCIAL DE SOLUÇÃO

A equação (6.27) mostra que ΔH, tal como H em (6.24), é uma função homogênea do primeiro grau em relação às variáveis extensivas n_1 e n_2. Se essas variáveis forem multiplicadas por um fator arbitrário k, o calor de solução torna-se k vezes maior.

Então, segundo o teorema de Euler das funções homogêneas, sendo

$$\Delta H\,(n_1,\, n_2) \qquad (T,\, P \text{ constantes})$$

deve-se ter, para ΔH:

$$\Delta H = n_1\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1}\right]_{n_2} + n_2\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2}\right]_{n_1} \tag{6.32}$$

Comparando esta equação com (6.27), obtém-se:

$$\Delta H_1 = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1}\right]_{n_2} = \widetilde{H}_1 - \overline{H}_1 \tag{6.33}$$

$$\Delta H_2 = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2}\right]_{n_1} = \widetilde{H}_2 - \overline{H}_2 \tag{6.34}$$

As quantidades (6.33) e (6.34) são, respectivamente, o calor diferencial de solução do solvente e o calor diferencial de solução do soluto, já referidas na seção 6.9.

A primeira (6.33) é a taxa de variação do efeito térmico com a adição do solvente, a temperatura e pressão constantes, numa solução de dada composição, pois o acréscimo dn_1 de solvente não altera sensivelmente a composição. Ela é expressa por $\tilde{H}_1 - \bar{H}_1$ e pode ser interpretada como o acréscimo de entalpia que seria produzido pela adição de um mol de solvente a uma quantidade tão grande da solução considerada que a composição dessa não sofresse alteração considerável.

A segunda (6.30) tem o mesmo significado, feitas agora todas as referências ao soluto.

Medindo o calor de solução, ΔH, de diversas misturas obtidas pela adição de quantidades crescentes de solvente a uma quantidade *constante* de soluto, obtém-se a curva da Figura 6.4, que dá a variação de ΔH com n_1, permanecendo n_2 constante. A inclinação da tangente à curva num dado ponto é a derivada

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1}\right]_{n_2}$$

que dá o calor diferencial de solução do solvente, para a composição n_1/n_2 correspondente ao ponto escolhido.

Analogamente, a curva que dá a variação de ΔH com n_2 ficando constante n_1, permite determinar, em cada ponto, a inclinação

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2}\right]_{n_1}$$

que é o calor diferencial de solução do soluto para a composição n_2/n_1 correspondente ao ponto escolhido.

6.12 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DISSOLVIDAS

O conceito de entalpia de formação pode ser estendido às substâncias dissolvidas. Assim, a formação de um mol de H_2SO_4 dissolvido em 50 H_2O (l), a partir dos elementos em seus estados de referência, é representada pela equação:

$$H_2\ (g) + S\ (s) + 2\ O_2\ (g) + 50\ H_2O\ (l) = H_2SO_4\ (50\ H_2O)$$

Mas essa equação é igual à soma das duas seguintes:

(1) $H_2\ (g) + S\ (s) + 2\ O_2\ (g) = H_2SO_4\ (l)$ $\qquad \Delta H^0 = -814$ kJ

(2) $H_2SO_4\ (l) + 50\ H_2O\ (l) = H_2SO_4\ (50\ H_2O)$ $\qquad \Delta H^0 = -74{,}4$ kJ

Portanto, segundo a Lei de Hess,

$$\Delta H_f\, H_2SO_4\ (50\ H_2O) = -88{,}4\ \text{kJ}$$

Seguindo o mesmo processo, encontra-se:

$$\Delta H_f\, H_2SO_4\ (aq) = -910{,}2\ \text{kJ}$$

Daí a regra segundo a qual a entalpia de formação de um composto dissolvido é igual ao calor de formação do composto, somado ao calor integral de solução do composto.

Algumas entalpias de formação encontram-se na Tabela 6.4 e podem ser utilizadas no cálculo de calores de solução, de diluição e de reação entre substâncias dissolvidas. Assim, determina-se o efeito térmico, a 25°C, da seguinte reação:

$$\underset{-166{,}16}{HCl\ (100\ H_2O)} + \underset{-469{,}06}{NaOH\ (100\ H_2O)} = \underset{-406{,}75}{NaCl\ (200\ H_2O)} + \underset{-285{,}83}{H_2O\ (l)}$$

De acordo com a regra conhecida:

$$\Delta H = (-406{,}75 - 285{,}83) - (-166{,}16 - 469{,}06)$$

$$\Delta H = -57{,}36\ \text{kJ}$$

TABELA 6.4 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DISSOLVIDAS A 25°C (kJ.mol^{-1})

Soluto	ΔH_f^0	Solução	ΔH_f^0
NaOH (*s*)	− 426,73	NaAc (*s*)	− 710,44
NaOH (100 H_2O)	− 469,06	NaAc (100 H_2O)	− 727,29
NaOH (200 H_2O)	− 469,03	NaAc (200 H_2O)	− 727,56
NaOH (*aq*)	− 469,60	NaAc (*aq*)	− 728,53
NaCl (*s*)	− 411,00	HAc (*s*)	− 487,02
NaCl (100 H_2O)	− 406,89	HAc (100 H_2O)	− 488,29
NaCl (200 H_2O)	− 406,75	HAc (200 H_2O)	− 488,37
NaCl (*aq*)	− 407,11	HAc (*aq*)	− 488,45
$NaNO_3$ (*s*)	− 466,68	HCl (*s*)	− 92,31
$NaNO_3$ (100 H_2O)	− 446,98	HCl (100 H_2O)	− 166,16
$NaNO_3$ (200 H_2O)	− 446,43	HCl (200 H_2O)	− 166,51
$NaNO_3$ (*aq*)	− 446,23	HCl (*aq*)	− 167,46

6.13 – TERMOQUÍMICA DAS SOLUÇÕES IÔNICAS

Solutos iônicos são espécies químicas portadoras de cargas elétricas, embora, no conjunto, a solução seja eletricamente neutra. Em solução aquosa, os íons estão eletrostaticamente ligados a um certo número de moléculas de água (ligações íon-dipolo) dependendo do grau de hidratação da carga e do raio de cada espécie iônica. Tais solutos só se comportam idealmente a grande diluição quando as interações eletrostáticas entre os íons são tão fracas que as propriedades termodinâmicas de uma espécie iônica não são afetadas pela presença das demais.

Soluções iônicas são geradas como conseqüência de uma interação entre o eletrólito e o solvente. Se *MA* representa um eletrólito, a formação de uma solução iônica, a grande diluição, pode ser representada pela equação:

$$MA + \text{aq} = M^+ (aq) + A^- (aq)$$

Duas situações podem ser consideradas na formação de uma solução iônica:

1) o eletrólito *MA* é uma substância molecular que se ioniza como resultado de uma transferência de prótons entre solvente e soluto, como é o caso da ionização do ácido clorídrico e da amônia.

$$HCl\ (g) + aq = H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq) \qquad \Delta H = -75{,}15\ \text{kJ}$$

$$NH_3\ (g) + aq = NH_4^+ (aq) + OH^- (aq) \qquad \Delta H = -43{,}10\ \text{kJ}$$

2) diverso é o caso em que o eletrólito já é, por natureza, uma substância iônica como são os sais e os óxidos metálicos. Essas substâncias são sólidas e possuem elevado ponto de fusão devido à grande estabilidade do retículo iônico.

A dissolução do cristal equivale à desagregação do retículo iônico e sua dispersão no seio da solução. Este processo exige considerável energia que é fornecida, no todo ou em parte, pelo calor de hidratação dos íons.

Seja a dissolução do cloreto de sódio, a grande diluição, representada pela equação:

$$NaCl\ (s) + aq = Na^+ (aq) + Cl^- (aq) \qquad \Delta H = 3{,}89\ \text{kJ}$$

onde NaCl (*s*) representa uma unidade formal do sal, eletricamente neutra, e constituída pelos íons Na^+ (*s*) e Cl^- (*s*).

Imaginando-se entre o sal sólido e a solução iônica ideal um estágio constituído de íons em forma de gás ideal, na mesma temperatura e pressão de 1 bar, conforme representado no Diagrama 6.4, a Lei de Hess permite escrever:

$$\Delta H_{III} = \Delta H_I + \Delta H_{II}$$

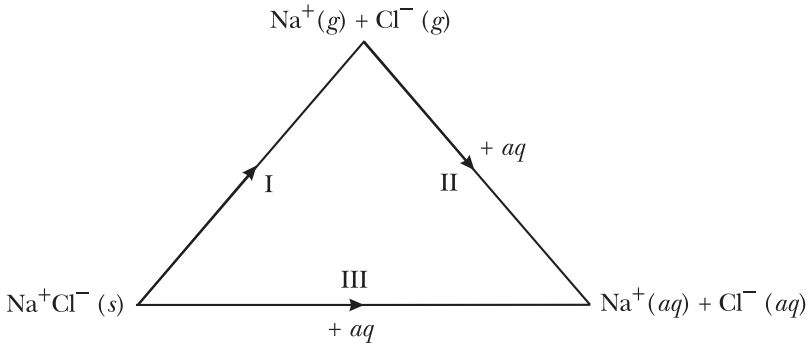


Diagrama 6.4

A reação I é fortemente endotérmica e ΔH_I é a entalpia de cristalização com o sinal trocado, conhecida também como energia do retículo. A reação II é fortemente exotérmica e ΔH_{II} é a entalpia de hidratação dos íons gasosos. A soma dessas duas é a reação III, cujo efeito térmico ΔH_{III} é o calor de solução do sal a grande diluição. Assim, no caso do NaCl,

$$\Delta H = 771{,}95 - 768{,}06 = 3{,}89 \text{ kJ}$$

Sólidos que possuem elevada energia de retículo são, por isso, muito estáveis e pouco solúveis.

A mistura de soluções muito diluídas de sais neutros de ácidos e bases fortes não é acompanhada de qualquer efeito térmico a não ser que haja precipitação de um sal pouco solúvel.

Esta "termoneutralidade" das soluções salinas deve-se a que os respectivos íons mantêm sua independência na mistura, como se verifica, por exemplo, com a mistura de soluções diluídas de KNO_3 e NaBr.

Todavia, se for ultrapassado o produto de solubilidade de um sal pouco solúvel, esse precipita com desprendimento de calor. É o que acontece quando se misturam soluções diluídas de $AgNO_3$ e NaCl.

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq)$$

Vê-se que a variação de entalpia é devida exclusivamente à formação do AgCl (*s*) cujo produto de solubilidade é extremamente pequeno ($K_s = 1{,}80 \times 10^{-10}$):

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s) \qquad \Delta H = -65{,}48 \text{ kJ}$$

O processo inverso seria a dissolução de um mol de AgCl (*s*) com um efeito térmico de 65,48 kJ.

Outra reação iônica importante é a reação de neutralização. Verifica-se que a reação entre soluções diluídas de ácidos fortes e bases fortes é sempre acompanhada do mesmo efeito térmico por mol de água formada, independentemente da natureza do ácido ou da base. Portanto, em todos os casos, a reação de neutralização é sempre a formação de água, cujo produto iônico é extremamente pequeno ($K_w = 10^{-14}$ a 25°C):

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Se os íons H^+ e OH^- se encontram em seus estados-padrão de atividade unitária, tem-se para o calor de neutralização de ácidos e bases fortes:

$$H^+ (a = 1) + OH^- (a = 1) = H_2O (l) \qquad \Delta H^0_{298} = -55{,}9 \text{ kJ}$$

Entretanto, se um ácido fraco, como o ácido cianídrico, for neutralizado por uma base forte, o efeito térmico será completamente diverso:

$$HCN (a = 1) + OH^- (a = 1) = CN^- (a = 1) + H_2O (l) \qquad \Delta H^0_{298} = -10{,}3 \text{ kJ}$$

É que a reação resulta, na verdade, de duas reações simultâneas: a ionização do ácido fraco, que é endotérmica, e a neutralização, que é exotérmica:

$$HCN (a = 1) = H^+ (a = 1) + CN^- (a = 1) \qquad \Delta H^0_i$$

$$H^+ (a = 1) + OH^- (a = 1) = H_2O (l) \qquad \Delta H^0_{298} = -55{,}9 \text{ kJ}$$

A entalpia de ionização do ácido fraco será, portanto,

$$\Delta H^0_i = -10{,}3 - (-55{,}9) = 45{,}6 \text{ kJ}$$

6.14 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Entalpia-padrão de formação de uma espécie iônica em solução aquosa é a diferença entre a entalpia do íon em seu estado-padrão de atividade unitária e a entalpia dos elementos constituintes em seus estados de referência.

De acordo com a definição anterior, a formação de íons hidrogênio e oxidrila pode ser representada pelas equações:

$$\tfrac{1}{2} H_2 (g) = H^+ (a = 1) + e$$

$$\tfrac{1}{2} H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 (g) + e = OH^- (a = 1)$$

Contudo, a formação de uma espécie iônica em solução é sempre acompanhada da formação de outra espécie iônica de carga oposta, razão pela qual as soluções iônicas são eletricamente neutras.

A entalpia de formação simultânea dos íons H^+ e OH^- é igual à entalpia de formação da água líquida adicionada à entalpia de ionização da água (que é igual ao calor de neutralização com o sinal trocado):

$$H_2 (g) + \tfrac{1}{2} O_2 (g) = H_2O (l) \qquad \Delta H^0_{298} = -285{,}84 \text{ kJ}$$
$$H_2O (l) = H^+ (a = 1) + OH^- (a = 1) \qquad \Delta H^0_{298} = 55{,}9 \text{ kJ}$$
$$H_2 (g) + \tfrac{1}{2} O_2 (g) = H^+ (a = 1) + OH^- (a = 1) \qquad \Delta H^0_{298} = -229{,}94 \text{ kJ}$$

Como se vê, não é possível resolver esta entalpia de formação das duas espécies nas contribuições características de cada espécie. Todavia, é possível estabelecer para os íons uma escala *relativa* de entalpia de formação do íon hidrogênio, a todas as temperaturas:

$$\Delta H_f^0 H^+(a = 1) = 0{,}000 \text{ kJ}$$

Com base nesta convenção, tem-se para a entalpia de formação do íon oxidrila:

$$\Delta H_f^0 OH^-(a = 1) = -229{,}94 \text{ kJ}$$

Dadas as entalpias de formação dos íons H^+ e OH^- nesta escala, é fácil determinar as entalpias de formação dos demais íons na mesma escala.

Assim, a entalpia de formação do ácido clorídrico, somada ao calor de solução do ácido, dá a entalpia de formação simultânea dos íons H^+ e Cl^-.

$\frac{1}{2} H_2\ (g) + \frac{1}{2} Cl_2\ (g) = HCl\ (g)$	$\Delta H^0_{298} = -92{,}31$ kJ
$HCl\ (g) + aq = H^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1)$	$\Delta H^0_{298} = -75{,}14$ kJ
$\frac{1}{2} H_2\ (g) + \frac{1}{2} Cl_2\ (g) + aq = H^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1)$	$\Delta H^0_{298} = -167{,}45$ kJ

Mas, por ser nula a entalpia de formação do íon H^+ (a = 1), tem-se para o íon Cl^-(a = 1) uma entalpia de formação igual a – 167,45 kJ.

De modo semelhante, a entalpia de formação do cloreto de sódio, somada ao calor de solução do cloreto, dá a entalpia de formação simultânea dos íons Na^+ e Cl^-:

$Na\ (s) + \frac{1}{2} Cl_2\ (g) = NaCl\ (s)$	$\Delta H^0_{298} = -411{,}00$ kJ
$NaCl\ (s) + aq = H^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1)$	$\Delta H^0_{298} = 3{,}89$ kJ
$Na\ (s) + \frac{1}{2} Cl_2\ (g) + aq = Na^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1)$	$\Delta H^0_{298} = -407{,}11$ kJ

Como a entalpia de formação do íon Cl^- (a = 1) é igual a –167,45 kJ, a entalpia de formação do íon Na^+ (a = 1) é igual a –239,66 kJ.

O conhecimento das entalpias de formação das diversas espécies iônicas (Tabela 6.5) permite calcular o efeito térmico de reações de que participam íons, como ilustram os exemplos que seguem.

$$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (a = 1) = Zn^{2+}\ (a = 1) + Cu\ (s)$$

$$0 \qquad 64{,}3 \qquad -152{,}42 \qquad 0$$

$$\Delta H^0 = (-152{,}42 + 0) - (0 + 64{,}39) = -216{,}81 \text{ kJ}$$

$$AgCl\ (s) + Br^-(a = 1) = AgBr\ (s) + Cl^-\ (a = 1)$$

$$-127{,}04 \qquad -120{,}92 \qquad -99{,}50 \qquad -167{,}44$$

$$\Delta H^0 = (-99{,}50 - 167{,}44) - (-127{,}04 - 120{,}92) = -18{,}98 \text{ kJ}$$

TABELA 6.5 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÍONS (*aq*) A 25°C (kJ.mol^{-1})

Íons (a = 1)	ΔH_f^0	Íons (a = 1)	ΔH_f^0
H^+	0,00	Li^+	– 278,45
OH^-	– 229,94	Na^+	– 239,66
Cl^-	– 167,44	K^+	– 251,21
Br^-	– 120,92	NH_4^+	– 132,80
I^-	– 55,94	Ag^+	105,90
NO_3^-	– 206,56	Ca^{2+}	– 542,96
S^{2-}	41,84	Mg^{2+}	– 461,96
SO_4^{2-}	– 907,51	Zn^{2+}	– 152,42
CO_3^{2-}	– 676,26	Cd^{2+}	– 72,38
PO_4^{3-}	– 1284,07	Cu^{2+}	64,39

6.15 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE ÁTOMOS LIVRES

Entalpia de formação de átomos livres ou calor de atomização de um elemento é o acréscimo de entalpia que acompanha a formação de um mol de átomos livres, sob a forma de gás ideal à pressão de 1 bar, a partir do elemento no seu estado de referência.

Elementos não-metálicos no seu estado de referência são constituídos de moléculas como H_2 (*g*), Br_2 (*l*), I_2 (*s*), P_4 (*s*), S_8 (*s*). Elementos metálicos, ao contrário, possuem no seu estado de referência uma estrutura em que as forças de valência se propagam entre as partículas constituintes do cristal como se esse fosse uma única molécula. Estrutura semelhante possuem o carbono e o silício.

No primeiro caso, a entalpia de atomização é o calor de dissociação das moléculas, obtido geralmente por meio de dados espectroscópicos; no segundo caso, é o calor de sublimação do sólido. Sejam tomados como exemplos a atomização do hidrogênio e a do carbono:

$$\tfrac{1}{2}\, H_2\ (g) = H\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = 217{,}99\ kJ$$

$$C\ (s, \text{grafite}) = C\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = 715{,}04\ kJ$$

Outros calores de atomização encontram-se na Tabela 6.6.

TABELA 6.6 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÁTOMOS LIVRES E ENTALPIA DE LIGAÇÕES ATÔMICAS A 25°C E 1 BAR (kJ.mol^{-1})

Átomos	ΔH_f^0	Ligações	ΔH_f^0
H	217,99	C-H	416,31
O	247,69	C-C	347,27
N	472,37	C=C	610,86
S	222,59	C≡C	828,43
P	314,64	C-N	301,25
C	715,05	C=N	615,05
F	76,57	C-O	355,64
Cl	121,34	C=O	732,20
Br	111,71	C-Cl	326,35
I	106,69	O-H	464,42
Na	108,78	O-O	138,07
K	89,96	N-H	389,11
Ca	192,46	N-N	163,18
Al	313,80	N=N	418,40
Ni	426,77	–	–
Fe	404,59	–	–
Ag	289,11	–	–

6.16 – ENTALPIA DAS LIGAÇÕES ATÔMICAS

A energia necessária para atomizar um mol de um composto, isto é, converter as $\bar{N}$ moléculas do composto em átomos livres é a energia necessária para romper todas as ligações atômicas de um mol do composto.

Se a energia de ligação *A-B* entre dois átomos de uma molécula só depender da natureza desses átomos e não das demais ligações existentes na molécula, então as energias de ligação atômica serão propriedades aditivas e o seu conhecimento permite calcular entalpias de reação.

Embora esta independência não seja rigorosa, valores médios das entalpias de ligação atômica foram determinados e podem ser usados em cálculos termoquímicos aproximados.

No caso de moléculas diatômicas, como O_2, HCl, CO, NO, a energia de ligação atômica é dada pelo calor de dissociação correspondente. Nas moléculas poliatômicas, as energias de ligação atô-

mica são menos definidas, mas valores aproximados podem ser calculados partindo-se das entalpias de formação dos compostos e dos átomos livres.

Assim, a atomização de uma molécula de metano importa na ruptura de quatro ligações C-H e a energia necessária para atomizar um mol do composto pode ser calculada de acordo com a regra conhecida.

$$CH_4\ (g) = C\ (g) + 4H\ (g)$$

$$-74{,}9 \quad 715{,}0 \quad 4(218{,}0)$$

$$\Delta H_{298} = (715{,}0 + 872{,}0) - (-74{,}9) = 1661{,}9\ \text{kJ}$$

Tem-se, então, para a entalpia de ligação C-H (expressa em $kJ.mol^{-1}$ de ligações C-H):

$$\Delta H\ (C-H) = \frac{1661{,}9}{4} \approx 415{,}5\ \text{kJ}$$

De maneira semelhante, calcula-se $\Delta H = (C-C)$ utilizando o etano:

$$C_2H_6\ (g) = 2C\ (g) + 6H\ (g)$$

$$-84{,}7 \quad 2(715{,}0) \quad 6(218{,}0)$$

$$\Delta H_{298} = (1308{,}0 + 1430{,}0) - (-84{,}7) = 2822{,}7\ \text{kJ}$$

Esta energia corresponde à ruptura de 6(C-H) e 1(C-C). Então,

$$\Delta H\ (C-C) = 2822{,}7 - 6 \times 415{,}5 = 329{,}7\ \text{kJ}$$

Prosseguindo de modo análogo, calculam-se as entalpias de outras ligações atômicas. As entalpias constantes da Tabela 6.6 são valores médios e, por isso, mais adequados para cálculos termoquímicos em geral.

A utilização das entalpias de ligação no cálculo de calores de reação justifica-se porque em toda a reação química são rompidas as ligações atômicas dos reagentes, enquanto são formadas as ligações atômicas dos produtos, o primeiro processo sendo endotérmico, o segundo exotérmico.

Para calcular o ΔH da reação:

$$CH_4\ (g) + Cl_2\ (g) = CH_3Cl\ (g) + HCl\ (g)$$

Colocando entre reagentes e produtos um estágio constituído dos átomos livres, tem-se o Diagrama 6.5.

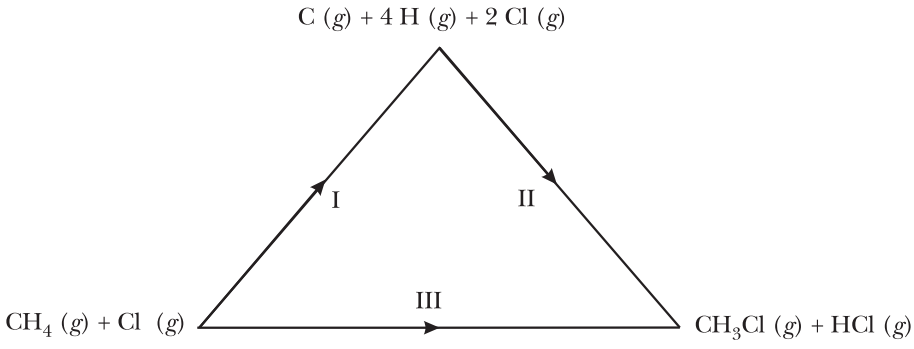


Diagrama 6.5

Segundo a Lei de Hess

$$\Delta H_{III} = \Delta H_I + \Delta H_{II}$$

onde ΔH_I é a soma das entalpias de ligação dos reagentes e ΔH_{II} é a soma das entalpias de ligação dos produtos afetada de sinal negativo.

Ligações dos reagentes	Ligações dos produtos
	3(C-H) = 3(416,31)
4(C-H) = 4(416,31)	1(C-C) = 326,35
1(Cl-Cl) = 242,67	1(H-Cl) = 430,95
1907,91	2006,23

$$\Delta H = 1907{,}91 - 2006{,}23 = -98{,}32 \text{ kJ}$$

Generalizando, se ΔH_I representa a energia de ligação,

$$\Delta H = -\sum_i \nu_i (\Delta H_l)_i$$

6.17 – VARIAÇÃO DO CALOR DE REAÇÃO COM A TEMPERATURA. LEI DE KIRCHHOFF

Uma grandeza de reação, como vimos na seção 1.26, varia com a temperatura, a pressão e a composição do sistema. Assim, para a entalpia de reação,

$$\Delta H\,(T, P, \lambda) \qquad (6.7)$$

Por isso, embora seja medida *isotermicamente* (como todo o calor latente), a entalpia de reação varia com a temperatura na qual é isotermicamente medida, permanecendo constantes as demais variáveis (P, λ).

Isso se deve a que as entalpias molares $\tilde{H}_i$ das substâncias variam com a temperatura segundo leis distintas. Dessa forma, a diferença de entalpia ΔH entre produtos e reagentes pode aumentar ou diminuir quando aumenta a temperatura (Figura 6.5).

Assim se explica também a diminuição do calor de vaporização de um líquido quando aumenta a temperatura (Figura 6.6). A entalpia do líquido aumenta mais rapidamente que a do vapor, o que determina uma diminuição da diferença $\Delta H = H^{(g)} - H^{(l)}$ à medida que sobe a temperatura até que $\Delta H = 0$ na temperatura crítica.

Considere-se a expressão da entalpia de reação numa dada temperatura T:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i \tag{6.5}$$

A taxa de variação de ΔH com a temperatura, em torno da temperatura T considerada, permanecendo constantes P e λ, será

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \tilde{H}_i}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i \tilde{C}_{P_i} \tag{6.35}$$

Mas como são positivos os coeficientes estequiométricos dos produtos e negativos os dos reagentes, pode-se escrever

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \Delta C_P \tag{6.36}$$

onde

$$\Delta C_P = \sum_i \nu_i \tilde{C}_{P_i} \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \tilde{C}_{P_i} \text{ (reagentes)} \tag{6.37}$$

A expressão (6.36) foi deduzida por Kirchhoff (1858). Em palavras, *a taxa de variação da entalpia de reação com a temperatura, em torno de uma certa temperatura, é igual à diferença de capacidade térmica entre produtos e reagentes, por unidade de reação, nesta mesma temperatura.*

A quantidade ΔC_P é uma grandeza de reação, tal como ΔH. A equação de Kirchhoff mostra que a entalpia de reação aumenta com a temperatura sempre que $\Delta C_P > 0$, mas diminui quando $\Delta C_P < 0$. As duas possibilidades estão representadas na Figura 6.7. Note-se que um aumento de ΔH significa um aumento de calor recebido pelo sistema numa reação endotérmica ou uma diminuição de calor cedido numa reação exotérmica.

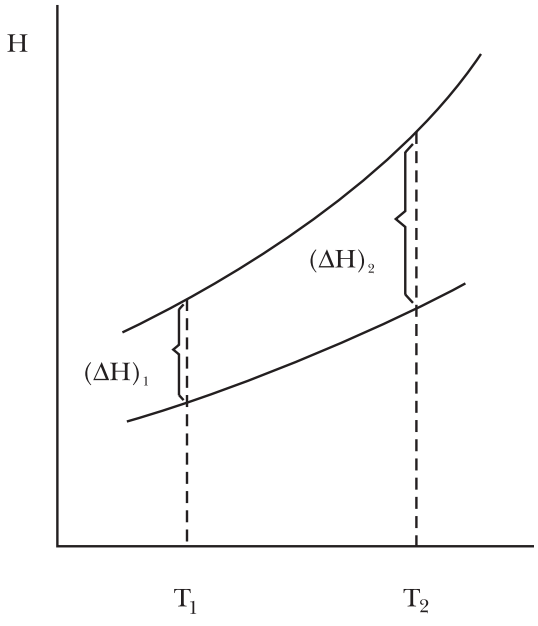


Figura 6.5 – Entalpia de reação e temperatura

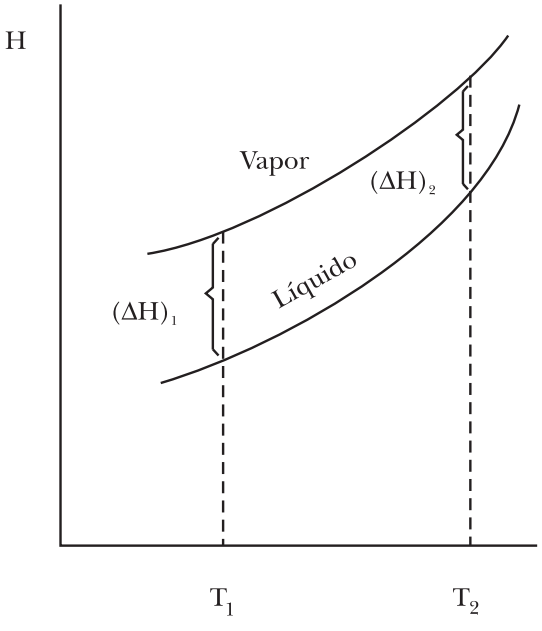


Figura 6.6 – Entalpia de vaporização e temperatura

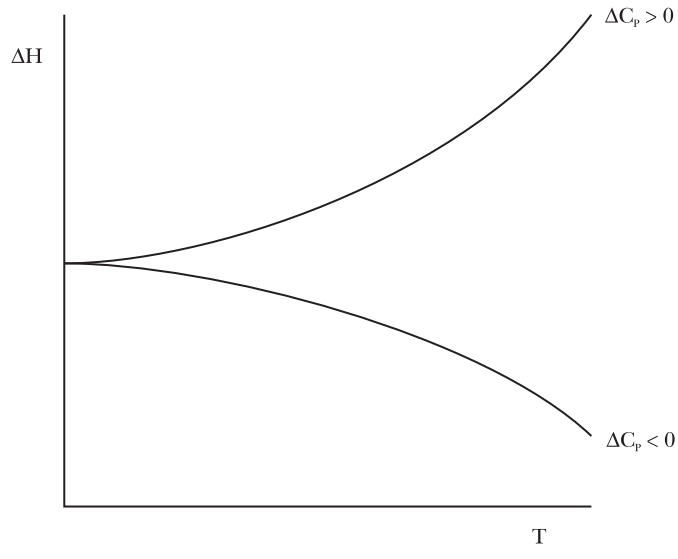


Figura 6.7 – Entalpia de reação e temperatura

A equação de Kirchhof é válida, com as devidas alterações, para os processos de mudança de fase. Supondo duas fases (1 e 2) de uma substância pura em equilíbrio numa dada temperatura, a entalpia de mudança de fase, conforme foi visto na seção 6.8, é

$$q_r = \Delta H = \bar{H}^{(2)} - \bar{H}^{(1)}$$

A situação, nesse caso, é diversa da encontrada numa reação química. Enquanto essa pode ser conduzida em diferentes temperaturas, sob a mesma pressão, o mesmo não acontece com uma mudança de fase, porque a pressão sob a qual se verifica o processo é a pressão de equilíbrio e esta varia com a temperatura. Por isso, ao variar a temperatura, ΔH varia também com a pressão e a equação de Kirchhoff deve ser convenientemente modificada, como será visto oportunamente. Todavia, para o processo de vaporização, pode-se admitir, com certa aproximação, que

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \overline{C}_P(g) - \overline{C}_P(l) \tag{6.38}$$

6.18 – EQUAÇÃO DE KIRCHHOFF PARA CONDIÇÕES PADRONIZADAS

A entalpia-padrão de reação:

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^0 \tag{6.9}$$

é, como vimos, uma quantidade formal, em que reagentes e produtos são considerados isolados uns dos outros, em seus estados-padrão de atividade unitária, sempre sob a pressão de 1 bar. Nesse caso, ficam suprimidas as variáveis λ e P, e a equação de Kirchhoff se escreve:

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta C_P^0 \tag{6.39}$$

onde

$$\Delta C_P = \sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i}^0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i}^0 \text{ (reagentes)} \tag{6.40}$$

6.19 – INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE KIRCHHOFF

A determinação experimental do calor de reação em temperaturas afastadas da temperatura ambiente apresenta grandes dificuldades. Daí a importância da equação de Kirchhoff que permite, em sua forma integrada, calcular o efeito térmico de uma reação numa dada temperatura quando já é conhecido em outra temperatura.

Em geral, lidam-se apenas com as entalpias-padrão de reação. Neste, obtém-se da equação (6.39), sucessivamente,

$$d(\Delta H^0) = \Delta C_p^0 \, dT$$

$$(\Delta H^0)_2 - (\Delta H^0)_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT \tag{6.41}$$

$$(\Delta H^0)_2 = (\Delta H^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT \tag{6.42}$$

É possível, assim, determinar ΔH^0 a T_2 quando conhecido ΔH^0 a T_1 assim como ΔC_P^0. Mas ΔC_P^0 varia sensivelmente com a temperatura, porque a lei de variação da capacidade térmica C_P^0 não é a mesma para todas as substâncias.

Em primeira aproximação, pode-se tomar para ΔC_P^0 um valor médio e, por isso, constante entre as temperaturas T_1 e T_2. A equação (6.42) dá, então, simplesmente:

$$(\Delta H^0)_2 = (\Delta H^0)_1 + \left\langle \Delta C_P^0 \right\rangle (T_2 - T_1) \tag{6.43}$$

Exemplo 6.2

Partindo da entalpia de formação do vapor de água, a 25°C e 1 bar,

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) + H_2O\ (g) \qquad\qquad \Delta H^0_{298} = -241{,}8\ \text{kJ}$$

calcular a entalpia de formação a 100°C e 1 bar. São dadas as seguintes capacidades térmicas médias entre 25°C e 100°C:

$$H_2O\ (g): \qquad \overline{C}_P = 33{,}6\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$H_2\ (g): \qquad \overline{C}_P = 29{,}0\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$O_2\ (g): \qquad \overline{C}_P = 29{,}5\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Procede-se, de acordo com a equação (6.43);

$$\langle \Delta C_P \rangle = 33{,}6 - (29{,}0 + 0{,}5 \times 29{,}5) = -10{,}15\ \text{kJ.K}^{-1}$$

$$\langle \Delta C_P \rangle\ (T_2 - T_1) = -10{,}15 \times (373 - 298) = -761{,}25\ \text{J} = -0{,}76\ \text{kJ}$$

$$\Delta H^0_{373} = -241{,}8 - 0{,}76 = -242{,}56\ \text{kJ}$$

Na temperatura mais elevada, a reação tornou-se mais exotérmica, como era de esperar, pois $\Delta C_P < 0$.

Todavia, a integração rigorosa da equação (6.39) exige o conhecimento da função $\Delta C_P^0\ (T)$ que deve ter a mesma forma de $C_P^0\ (T)$. Essa, segundo sabemos, pode ser representada por:

$$C_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \tag{5.69}$$

onde α, β, γ,... são constantes empíricas que dependem da natureza da substância e são válidas para um certo intervalo de temperatura. Assim, para $NH_3\ (g)$ entre 300 e 1500 K, tem-se

$$\overline{C}_P^0 = 25{,}895 + 3{,}300 \times 10^{-2} T - 3{,}046 \times 10^{-6} T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

A variação de ΔC_P^0 com a temperatura será dada, pois, por uma função da forma:

$$\Delta C_P^0 = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \ldots \tag{6.44}$$

entendendo-se que

$$\Delta\alpha = \sum_i \nu_i \alpha_i\ (\text{produtos}) + \sum_i \nu_i \alpha_i\ (\text{reagentes})$$

$$\Delta\beta = \sum_i \nu_i \beta_i \,(\text{produtos}) + \sum_i \nu_i \beta_i \,(\text{reagentes})$$

$$\Delta\alpha = \sum_i \nu_i \gamma \,(\text{produtos}) + \sum_i \nu_i \gamma_i \,(\text{reagentes})$$

Voltando agora à equação (6.42)

$$(\Delta H^0)_2 = (\Delta H^0)_1 + \int_T^{T_2} (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \ldots)\, dT$$

$$(\Delta H^0)_2 = (\Delta H^0)_1 + \Delta\alpha (T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta\beta (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta\gamma (T_2^3 - T_1^3) + \ldots \qquad (6.45)$$

Exemplo 6.3

Repetir o exemplo anterior considerando agora a variação das capacidades térmicas com a temperatura. Da Tabela 5.3, tira-se:

$$H_2O\ (g)\colon \overline{C}_P = 30{,}204 + 9{,}933 \times 10^{-3} T + 1{,}117 \times 10^{-6}\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$H_2\ (g)\colon \overline{C}_P = 29{,}066 - 0{,}837 \times 10^{-3} T + 2{,}012 \times 10^{-6}\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$O_2\ (g)\colon \overline{C}_P = 25{,}501 + 13{,}611 \times 10^{-3} T - 4{,}255 \times 10^{-6}\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Utiliza-se, neste caso, a equação (6.45):

$$\Delta\alpha = 30{,}204 - \left(29{,}066 + \frac{1}{2} \times 25{,}501\right) = -11{,}613\ \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta\beta = \left[9{,}933 - \left(-0{,}837 + \frac{1}{2} \times 13{,}611\right)\right] \times 10^{-3} = 3{,}965 \times 10^{-3}\ \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta\gamma = \left[1{,}117 - \left(2{,}012 - \frac{1}{2} \times 4{,}255\right)\right] \times 10^{-6} = 1{,}233 \times 10^{-6}\ \ \text{J.K}^{-1}$$

$$= -11{,}613(373 - 298) + \frac{1}{2} \times 3{,}965 \times 10^{-3} [(373)^2 - (298)^2] + \frac{1}{3} \times 1{,}233 \times 10^{-6} [(373)^3 - (298^3)] =$$

$$= -870{,}98 + 99{,}77 + 10{,}45 = -760{,}76\ \text{J} = -0{,}76\ \text{kJ}$$

$$\Delta H^0_{373} = -241{,}8 - 0{,}76 = -242{,}56\ \text{kJ}$$

A equação de Kirchhoff (6.39) pode ser integrada tomando-se como limites de temperatura o zero absoluto e a temperatura T considerada:

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_P^0 dT \tag{6.46}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3 + \ldots \tag{6.47}$$

Esta equação pode ser interpretada como o resultado da integração indefinida de (6.39) de modo que ΔH_0^0 é uma constante de integração. Essa representa a entalpia-padrão de reação (hipotética) no zero absoluto.

A equação (6.47) dá o calor de reação em qualquer temperatura T, sendo conhecidas as constantes de capacidade térmica $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$,... assim como a constante de integração ΔH_0^0. Esta última pode ser calculada se for conhecido um único calor de reação ΔH^0, fazendo uso da equação (6.47).

Exemplo 6.4

Conhecida a entalpia de formação da amônia a 25°C e 1 bar,

$^1/_2\ N_2\ (g) + {}^3/_2\ H_2\ (g) = NH_3\ (g) \qquad\qquad \Delta H^0_{298} = -46{,}11\ \text{kJ}$

deduzir uma expressão para a entalpia de formação, em qualquer temperatura entre 298 K e 1500 K, sob pressão de 1 bar. As constantes de capacidade térmica, válidas para esse intervalo de temperatura, encontram-se na Tabela 5.3.

Procede-se de acordo com a equação (6.47):

$$\Delta\alpha = 25{,}895 - \left(\frac{1}{2}\times 26{,}983 + \frac{3}{2}\times 29{,}066\right) = -31{,}196\ \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta\beta = \left[32{,}581 - \left(\frac{1}{2}\times 5{,}912 - \frac{3}{2}\times 0{,}837\right)\right]\times 10^{-3} = 30{,}881\times 10^{-3}\ \ \text{J.K}^{-2}$$

$$\Delta\gamma = \left[-3{,}046 - \left(-\frac{1}{2}\times 0{,}388 + \frac{3}{2}\times 2{,}012\right)\right]\times 10^{-6} = -5{,}870\times 10^{-6}\ \ \text{J.K}^{-3}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 - 31{,}196T + \frac{1}{2} \times 30{,}881 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{3} \times 5{,}870 \times 10^{-6} T^3 \ \text{J}$$

Para ter-se ΔH^0 em kJ, $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ e $\Delta\gamma$ devem ser expressos também em kJ, isto é,

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 - 31{,}196 \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \times 30{,}881 \times 10^{-6} T^2 - \frac{1}{3} \times 5{,}870 \times 10^{-9} T^3 \ \text{kJ}$$

Substituindo, agora, nesta equação, T por 298 K e ΔH^0 por – 46,11 kJ, obtém-se para a constante ΔH_0^0 o valor – 38,12 kJ. A equação geral procurada é, portanto

$$\Delta H^0 = -38{,}12 - 31{,}196 \text{ x } 10^{-3} T + 15{,}441 \text{ x } 10^{-6} T^2 - 1{,}957 \text{ x } 10^{-9} T^3 \text{ kJ}$$

Assim, a 1000°C ou 1273 K tem-se

$$\Delta H^0 = -38{,}12 - 31{,}196 \text{ x } 10^{-3} \text{ x } 1273 + 15{,}441 \text{ x } 10^{-6} \text{ x } (1273)^2 - 1{,}957 \text{ x } 10^{-9} \text{ x } (1273)^3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0 = -56{,}847 \text{ kJ}$$

A reação tornou-se mais exotérmica com a elevação da temperatura porque, nesse caso, $\Delta C_P < 0$.

6.20 – OUTRA DEDUÇÃO DA LEI DE KIRCHHOFF

A Lei de Kirchhoff, tal como a de Hess, pode ser considerada simples conseqüência da Primeira Lei, como se passa a demonstrar.

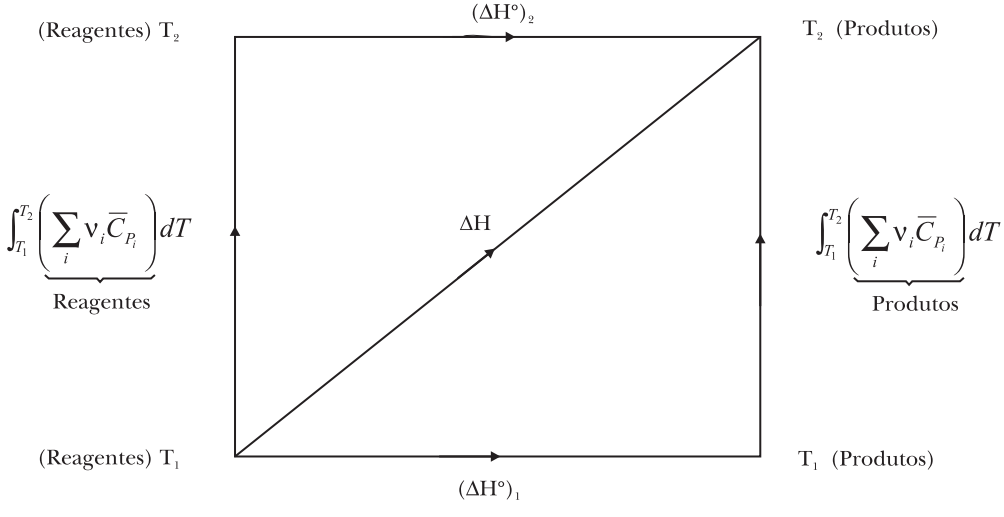


Figura 6.8 – Lei de Kirchhoff e a Primeira Lei

Considere-se a transformação não-isotérmica, porém isobárica.

$$(\text{reagentes})_{T_1} = (\text{produtos})_{T_2}$$

Essa transformação pode ser realizada segundo dois caminhos distintos, indicados na Figura 6.8, cada qual constituído de uma etapa isotérmica e outra não-isotérmica.

De acordo com a Primeira Lei, o efeito térmico ΔH de uma transformação só depende dos estados extremos e não do caminho que une esses estados. Pode-se, portanto, escrever:

$$(\Delta H^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \underbrace{\left(\sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i} \right)}_{\text{produtos}} dT = \int_{T_1}^{T_2} - \underbrace{\left(\sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i} \right)}_{\text{reagentes}} dT + (\Delta H^0)_2$$

$$(\Delta H^0)_2 - (\Delta H^0)_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\underbrace{\sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i}}_{\text{produtos}} + \underbrace{\sum_i \nu_i \overline{C}_{P_i}}_{\text{reagentes}} \right) dT$$

$$(\Delta H^0)_2 - (\Delta H^0)_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT$$

Esta é a equação de Kirchhoff já estabelecida anteriormente (6.41).

6.21 – TEMPERATURA DE CHAMA E DE EXPLOSÃO

O calor de reação, como já se viu, é medido isotermicamente, pois é definido como a quantidade de calor que se deve retirar ou introduzir no sistema para que a temperatura final seja igual à inicial.

Todavia, pode-se conceber uma reação conduzida adiabaticamente. É o que sucede, com certa aproximação, quando reações de combustão muito rápidas são realizadas numa fornalha (a pressão constante) ou no interior de uma bomba (a volume constante). Então, não podendo fluir para o exterior, o calor de combustão se transfere aos produtos da combustão e aos eventuais componentes inertes ou residuais presentes, elevando sua temperatura.

O objetivo em mira é calcular a temperatura *máxima*, ou teórica, da mistura gasosa constituída dos produtos de combustão e demais componentes inertes ou residuais, suposto o processo perfeitamente adiabático, conhecidos o calor de combustão e a temperatura inicial. Quando a combustão adiabática for conduzida a pressão constante, a temperatura final chama-se *temperatura de chama*; se for a volume constante, chama-se *temperatura de explosão*.

Considere-se, por exemplo, a combustão do metano a pressão constante:

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g) \qquad \Delta H^0_{298} = -802{,}32\ \text{kJ}$$

Se esta reação for conduzida num recinto adiabático, o calor de reação aquecerá os produtos da reação e a temperatura elevar-se-á. A elevação da temperatura dependerá, naturalmente, da capacidade térmica dos produtos. Além disso, se for empregado um excesso de O_2 (g) haverá oxigênio residual entre os gases a serem aquecidos. Situação semelhante se apresenta empregando-se ar em vez de oxigênio puro. Então, para cada mol de O_2 (g) consumido haverá quatro móis de N_2 (g) residuais que deverão ser aquecidos juntamente com os produtos da combustão, reduzindo assim, consideravelmente, a temperatura final.

O balanço entálpico se faz com base na Primeira Lei e a situação é semelhante à representada no diagrama da Figura 6.8. Os estados extremos da transformação, a pressão constante, são

$$(\text{reagentes})_{T_1} = (\text{produtos})_{T_2}$$

Mas como, nesse caso, o processo é adiabático, tem-se

$$q_p = \Delta H_p = 0$$

Tal como está indicado na Figura 6.8, dois caminhos podem ser considerados entre os estados extremos. No primeiro deles, tem-se uma etapa isotérmica na temperatura T_1, cujo efeito térmico é $(\Delta H^0)_1$ e outra etapa em que este calor é transferido para os produtos da reação e demais gases, elevando sua temperatura de T_1 a T_2. Tem-se, portanto, que:

$$\Delta H = (\Delta H^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i n_i \overline{C}_{P_i} \right) dT = 0$$

ou

$$-(\Delta H^0)_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i n_i \overline{C}_{P_i} \right) dT \qquad (6.48)$$

onde $\sum_i n_i \overline{C}_{P_i}$ é a capacidade térmica dos produtos da reação e demais componentes inertes ou residuais da mistura final.

Recordando que $\overline{C}_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots$ a capacidade térmica da mistura gasosa será:

$$\sum_i n_i \overline{C}_{P_i} = \sum_i n_i \alpha_i + \sum_i n_i \beta_i T = \sum_i n_i \gamma_i T^2 + \ldots \qquad (6.49)$$

Introduzindo esta expressão na (6.48), obtém-se por integração,

$$-(\Delta H^0)_1 = \sum_i n_i \alpha_i (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \sum_i n_i \beta_i (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \sum_i n_i \gamma_i (T_2^3 - T_1^3) + \ldots \qquad (6.50)$$

Como $(\Delta H^0)_1$ e T_1 são dados, assim como as diversas constantes de capacidade térmica, a equação (6.50) permite calcular a temperatura T_2 de chama.

Consegue-se considerável simplificação do cálculo tomando as capacidades térmicas dos gases na temperatura T_1 e admitindo sua constância no intervalo $(T_2 - T_1)$. Nesse caso, a equação (6.48) dá:

$$-(\Delta H^0)_1 = \sum_i n_i \overline{C}_{P_i} (T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{-(\Delta H^0)_1}{\sum_i n_i \overline{C}_{P_i}} \tag{6.51}$$

Para concluir, considere-se agora uma reação de combustão a volume constante. O que se calcula nesse caso é a temperatura de explosão, bastando substituir nas equações precedentes ΔH por ΔU e C_P por C_V. Conhecida a temperatura de explosão, é possível calcular a pressão de explosão. Para tanto é preciso conhecer o volume do recipiente e a quantidade dos gases que se formam.

Exemplo 6.5

Calcular a temperatura máxima da chama na combustão de uma mistura, de volumes iguais, de hidrogênio e monóxido de carbono, empregando o dobro da quantidade teórica de ar, sendo de 25°C a temperatura inicial. Admite-se que o ar seja constituído de 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio em volume e que a combustão seja completa. As constantes de capacidade térmica encontram-se na Tabela 5.3. São dados, além disso, os seguintes calores de combustão a 25°C:

$$H_2\ (g): -241{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1} \quad CO\ (g): -67{,}6\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

A equação termoquímica do processo é:

$$H_2\ (g) + CO\ (g) + 2O_2\ (g) + 8N_2\ (g) = H_2O\ (g) + CO_2\ (g) + O_2\ (g) + 8N_2\ (g)$$

$$\Delta H^0_{298} = -241{,}8 - 282{,}8 = -524{,}6\ \text{kJ}$$

Numa reação adiabática, esta quantidade de calor é transferida aos produtos da reação e aos gases inertes e residuais cuja temperatura passa de 298 K à temperatura máxima procurada. A capacidade térmica dos gases será:

$$\sum_i n_i \overline{C}_{P_i} = \overline{C}_P H_2O\ (g) + \overline{C}_P CO_2\ (g) + \overline{C}_P O_2\ (g) + 8\overline{C}_P N_2\ (g)$$

e a temperatura máxima é calculada segundo a equação (6.48)

$$\sum_i n_i \alpha_i = 30{,}204 + 26{,}761 + 25{,}501 + 8 \text{ x } 26{,}983 = 298{,}33$$

$$\sum_i n_i \beta_i = (9{,}933 + 42{,}258 + 13{,}611 + 8 \times 5{,}912) \times 10^{-3} = 113{,}10 \times 10^{-3}$$

$$\sum_i n_i \gamma_i = (1{,}117 - 14{,}247 - 4{,}255 - 8 \times 0{,}388) \times 10^{-6} = -20{,}49 \times 10^{-6}$$

$$\sum_i n_i \bar{C}_{P_i} = 298{,}33 + 113{,}10 \times 10^{-3}\, T - 20{,}49 \times 10^{-6} T^2$$

Substituindo em (6.48) e integrando,

$$-(\Delta H^0)_1 = 298{,}33(T - 298) + \frac{1}{2} \times 113{,}10 \times 10^{-3}[T^2 - (298)^2] - \frac{1}{3} \times 20{,}49 \times 10^{-6}[T^3 - (298)^3]$$

$$524600 = 298{,}33T - 88902{,}4 + 56{,}55 \times 10^{-3}\, T^2 - 5021{,}87 - 6{,}8 \times 10^{-6}\, T^3 + 180{,}75$$

$$524600 = -93743 + 298{,}33T + 56{,}55 \times 10^{-3}\, T^2 - 6{,}8 \times 10^{-6}\, T^3$$

$$618343 = 298{,}33T + 56{,}55 \times 10^{-3}\, T^2 - 6{,}8 \times 10^{-6}\, T^3$$

Resolvendo segundo o método de Newton:

$$T = 1655{,}5 \text{ K}$$

6.22 – PROBLEMAS PROPOSTOS

6.1) Que quantidade de calor será necessária para sublimar 100 g de iodo na temperatura de 298,15 K?

6.2) Usando os dados termodinâmicos fornecidos no Apêndice A, calcule ΔH^0_{298} e ΔU_{298} para a reação 3 Fe (*s*) + 2 O_2 (*g*) → Fe_3O_4 (*s*).

6.3) Para a reação $C_7H_6O_2$ (*s*) + 7,5 O_2 (*g*) → 7 CO_2 (*g*) + 3 H_2O (*g*), qual o valor da diferença entre o efeito térmico a pressão constante e o efeito térmico a volume constante na temperatura de 400 K e pressão de 1 bar?

6.4) Utilizando uma tabela de dados termodinâmicos, calcule o efeito térmico, na temperatura de 25°C, da reação 2 H_2S (*g*) + SO_2 (*g*) → 3 S (*s*) + 2 H_2O (*g*).

6.5) Qual o valor do calor de formação do etanol líquido a 25°C, sabendo que o seu calor de combustão é igual a – 1370 kJ e que os calores de formação do CO_2 (*g*) e da H_2O (*l*) nesta temperatura são – 393,3 kJ e – 285,8 kJ, respectivamente.

6.6) Que quantidade de energia será necessária para aquecer cinco móis de etano de 25°C a 700°C sob pressão de 1 bar, sabendo que para este gás:

$$C_p^0 = 0{,}535 + 0{,}178\ T - 6{,}870 \times 10^{-5}\ T^2 + 8{,}514 \times 10^{-9}\ T^3\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

6.7) O calor de formação da água líquida a 25°C é de – 285,8 kJ. Calcule o seu valor a 100°C usando como capacidades térmicas molares médias, neste intervalo de temperaturas, para o H_2 (*g*), O_2 (*g*) e H_2O (*l*), respectivamente, os valores: 28,83 J.K^{-1}mol^{-1}; 29,16 J.K^{-1}mol^{-1}; 75,31 J.K^{-1}mol^{-1}.

6.8) A 15°C, o calor de formação do HCl (*g*) é $\Delta H = -92{,}05$ kJ. Qual será o seu valor na temperatura de 75°C sabendo que neste intervalo de temperatura as capacidades térmicas molares médias do H_2 (*g*), Cl_2 (*g*) e HCl (*g*) são: 28,53 J.K^{-1}mol^{-1}; 32,26 J.K^{-1}mol^{-1} e 28,49 J.K^{-1}mol^{-1} respectivamente.

6.9) O calor de combustão do metano a 25°C é $\Delta H = -890{,}4$ kJ. A diferença de entalpia entre a água líquida e o vapor de água a 25°C é de 44,02 kJ.mol^{-1}. Calcule a temperatura máxima de chama quando se queima metano com a quantidade teórica de ar (20% de O_2 e 80% de N_2) a 25°C e pressão constante, supondo combustão completa. As capacidades térmicas molares são:

$$C_P\,[CO_{2\,(g)}] = 44{,}22 + 8{,}79 \times 10^{-3}\,T - 8{,}62 \times 10^{5}\,T^{-2}\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_P\,[H_2O_{\,(g)}] = 30{,}54 + 10{,}29 \times 10^{-3}\,T\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_P\,[N_{2\,(g)}] = 28{,}58 + 3{,}77 \times 10^{-3}\,T - 0{,}50 \times 10^{5}\,T^{-2}\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

6.10) Determine o efeito térmico da reação C_2H_4 (*g*) + H_2 (*g*) → C_2H_6 (*g*), na temperatura de 25°C, conhecendo as seguintes entalpias de reação:

$C_2H_4\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta H_1 = -1411$ kJ

$H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta H_2 = -285{,}8$ kJ

$C_2H_6\ (g) + 3\frac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta H_3 = -1560$ kJ

6.11) Calcule a entalpia-padrão de reação, na temperatura de 800 K, para a reação:

$$C\ (s) + H_2O\ (g) \rightarrow CO\ (g) + H_2\ (g)$$

sendo conhecidas as seguintes capacidades térmicas,

$$C_P^0\,[CO_{\,(g)}] = 26{,}86 + 6{,}97 \times 10^{-3}\,T - 8{,}20 \times 10^{-7}\,T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_P^0\,[H_{2\,(g)}] = 29{,}07 + 8{,}36 \times 10^{-4}\,T + 2{,}01 \times 10^{-6}\,T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_P^0\,[H_2O_{\,(g)}] = 27{,}87 + 9{,}61 \times 10^{-3}\,T + 1{,}18 \times 10^{-6}\,T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_P^0\,[C_{\,(s)}] = -5{,}27 + 5{,}86 \times 10^{-2}\,T - 4{,}32 \times 10^{-5}\,T^2 + 1{,}15 \times 10^{-8}\,T^3\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

6.12) Calcule o calor de formação do vapor de água a 300°C sabendo que o seu calor de formação a 100°C é $\Delta H_{373} = -241{,}8$ kJ e empregando os seguintes valores de capacidades térmicas:

$$\overline{C}_P\,[H_2O] = 30{,}12 + 1{,}17 \times 10^{-3}\,T + 1{,}13 \times 10^{-6}\,T^2\ \text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{C}_P[H_2] = 29{,}30 - 8{,}37 \times 10^{-4}\ T + 2{,}09 \times 10^{-6}\ T^2\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

$$\overline{C}_P[O_2] = 25{,}52 + 1{,}38 \times 10^{-2}\ T + 4{,}18 \times 10^{-6}\ T^2\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

6.13) Calcule o coeficiente Joule-Thomson da amônia na temperatura de 300°C sob a pressão de 40 bar, sabendo que sua capacidade térmica molar a pressão constante, nessa temperatura, é de 46,0 $J.K^{-1}mol^{-1}$ e o coeficiente de variação $(\partial V/\partial T)_P$ é igual a $2{,}25 \times 10^{-6}\ m^3K^{-1}mol^{-1}$. O volume molar do gás nestas condições é de $1{,}136 \times 10^{-3}\ m^3$. Compare o resultado com o valor determinado experimentalmente $\mu_{JT} = 3{,}65 \times 10^{-6}\ K.Pa^{-1}$

6.14) Mostre que o coeficiente Joule-Thomson é nulo para um gás ideal.

6.15) Um litro de gás, na temperatura de 20°C e pressão de 1 bar, é composto por 40% em volume de CO e 60% em volume de CO_2. O gás é aquecido sob pressão constante até a temperatura de 100°C. Calcular o calor absorvido pelo gás, sabendo que as capacidades térmicas molares são:

$$\overline{C}_P[CO] = 26{,}54 + 7{,}68 \times 10^{-3}\ T - 1{,}17 \times 10^{-6}\ T^2\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

$$\overline{C}_P[CO_2] = 26{,}76 + 4{,}26 \times 10^{-2}\ T + 1{,}48 \times 10^{-5}\ T^2\ J.K^{-1}mol^{-1}$$

RESPOSTAS

6.1) 24,58 kJ

6.2) $\Delta U = -1112$ kJ;

$\Delta H = -1117$ kJ

6.3) 8314 J

6.4) – 145,34 kJ

6.5) – 271,6 kJ

6.6) 290,6 kJ

6.7) – 283,4 kJ

6.8) – 92,16 kJ

6.9) 2263 K

6.10) – 136,8 kJ

6.11) 137,3 kJ

6.12) – 244,6 kJ

6.13) $3{,}34 \times 10^{-6}\ K.Pa^{-1}$

6.15) 113,93 J

A Segunda e a Terceira Leis da Termodinâmica. Entropia

Capítulo 7

7.1 – A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Embora a máquina a vapor já existisse desde 1769 (James Watt), só em 1842 o calor foi reconhecido como uma forma de energia, ao estabelecer-se a sua relação de equivalência com o trabalho, relação que constitui a Primeira Lei da Termodinâmica.

A Segunda Lei da Termodinâmica teve sua origem na investigação feita por Carnot (1824) para determinar os fatores de que depende o rendimento das máquinas térmicas.

A obra de Carnot, intitulada *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu*, é anterior à descoberta da Primeira Lei e, por isso, Carnot considerava ainda o calor como um fluido indestrutível que, ao transferir-se da fonte quente à fria, era capaz de produzir trabalho, tal como a água, ao passar de um nível superior a um inferior, produz trabalho numa turbina hidráulica. No entanto, apesar desta concepção errônea sobre a natureza do calor, as conclusões de Carnot eram exatas.

A Segunda Lei da Termodinâmica é o resultado de uma experiência humana que não se inclui na Primeira Lei e representa uma limitação às previsões permitidas por esta última.

Sabe-se que máquina é um sistema que sofre transformações cíclicas que podem ser repetidas indefinidamente. Utilizando-se uma cujas peças se movimentem sem atrito, é possível converter quantidades ilimitadas de uma forma de trabalho em outra e este processo pode ser invertido por simples inversão do ciclo da máquina. Isso significa que diferentes reservatórios de trabalho são perfeitamente equivalentes em relação à máquina ou agente transformador.

Assim, na Figura 7.1, um gerador elétrico, *M*, recebe em cada ciclo um trabalho mecânico, *w*, de um reservatório, A_1, que consiste, por exemplo, num peso suspenso de uma roldana solidária com o eixo do gerador e entrega uma quantidade equivalente de trabalho elétrico a outro reservatório de trabalho, A_2, que consiste numa bateria. Invertendo o ciclo do gerador, este funciona agora como motor elétrico, recebe trabalho elétrico da bateria A_2 e o converte em trabalho mecânico, elevando um peso em A_1.

Todavia, a experiência revela que um reservatório de calor não é equivalente a um reservatório de trabalho, em relação à máquina, ou qualquer agente transformador. Assim, como indica a Figura 7.2, a máquina M recebe, em cada ciclo, uma quantidade de trabalho *w*, do reservatório de trabalho *A*, e o devolve sob forma de uma quantidade equivalente de calor, *B*. É o que acontece, por exemplo, na experiência de Joule para a determinação do equivalente mecânico do calor (seção 5.4). Entretanto, ninguém espera que seja possível inverter o ciclo da máquina *M* de modo a retirar calor do reservatório *B*, convertendo-o na elevação de um peso no reservatório *A*.

Trata-se, aliás, de uma experiência da vida diária em que o trabalho é dissipado por forças de atrito, sob forma de calor. Os corpos atritados (sistema) consomem trabalho e deve ser fornecido calor ao meio externo para que a temperatura dos corpos retorne ao valor inicial, cumprindo um ciclo. O calor, assim difundido no meio ambiente (reservatório de calor), jamais pode ser convertido, por si mesmo, no trabalho que lhe deu origem.

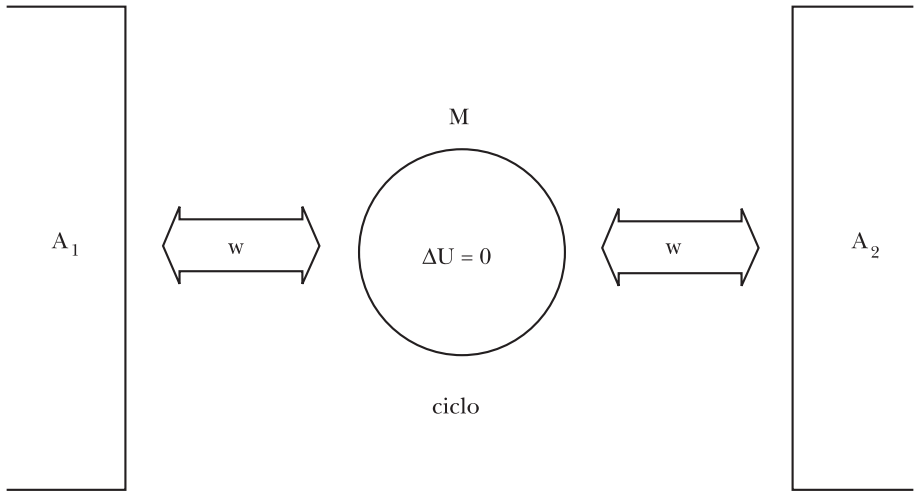


Figura 7.1 – Gerador e motor elétrico

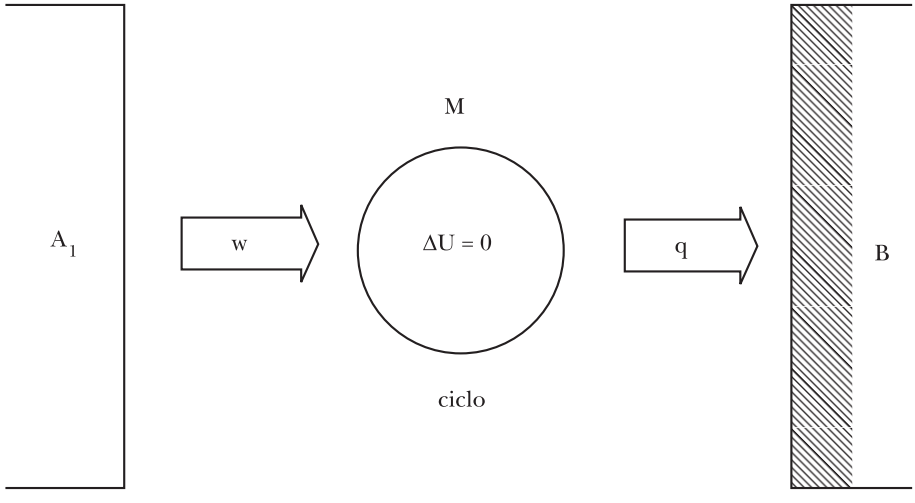
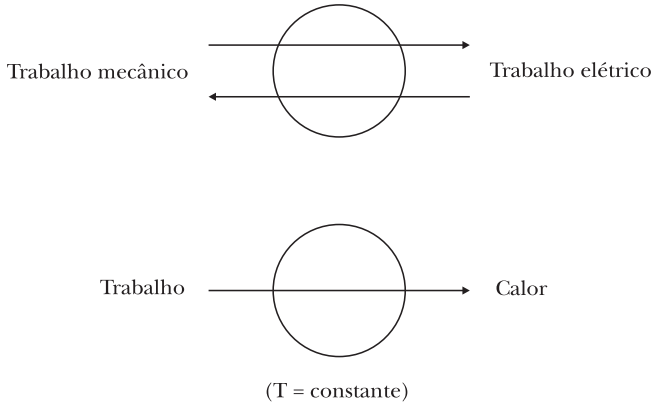


Figura 7.2 – Esquema de uma máquina térmica

Em resumo – e nisto reside a essência da Segunda Lei – enquanto se verifica perfeita *reversibilidade* na conversão de uma forma de trabalho em outra, mediante processos cíclicos e isotérmicos do sistema, a conversão de trabalho em calor é *irreversível* nas mesmas condições.



A máquina que convertesse calor em trabalho mediante transformações cíclicas e isotérmicas não representaria nenhuma violação à Primeira Lei. Entretanto, sua realização é tão utópica como a de uma que produzisse energia à custa do nada. Esta última é denominada *perpetuum mobile* de primeira espécie, enquanto aquela seria um *perpetuum mobile* de segunda espécie. As duas Leis da Termodinâmica são, simplesmente, a expressão dessas duas impossibilidades e são, por isso, conhecidas como leis de impotência.

Se um *perpetuum mobile* de segunda espécie pudesse ser construído, a humanidade libertar-se-ia de todas as necessidades energéticas. Calor seria retirado da terra, do mar ou do ar (que são reservatórios de imensa capacidade térmica) e convertido em trabalho; esse, por sua vez, seria dissipado nos pontos de consumo e devolvido à terra, mar ou ar, sob forma de calor. Instalada num navio, esta máquina permitiria o seu deslocamento à custa do calor retirado do mar, calor este que seria devolvido ao mar, por dissipação do trabalho no atrito das hélices e do casco.

Lord Kelvin (1854) e Max Planck deram à Segunda Lei o seguinte enunciado, conhecido como enunciado de Kelvin-Planck: *é impossível realizar um* perpetuum mobile *de segunda espécie, ou seja, uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito a produção de trabalho à custa do calor de uma única fonte térmica.*

A Segunda Lei representa, portanto, uma restrição imposta à Primeira Lei. De acordo com esta última, o trabalho w produzido por um sistema ao cabo de uma transformação cíclica é igual ao calor recebido, ou seja,

$$\Delta U = 0; \qquad -w = q$$

Entretanto, se o ciclo for *monotérmico*, isto é, dispondo-se de um único reservatório ou fonte de calor de temperatura constante, torna-se impossível converter calor em trabalho e a equação só é válida para a conversão de trabalho em calor, isto é, o trabalho recebido pelo sistema é igual ao calor fornecido ao meio externo.

É certo que o calor comunicado isotermicamente a um sistema pode converter-se, total ou parcialmente, em trabalho, mas esta operação nunca é contínua, isto é, não pode ser repetida ciclicamente. Para exemplificar, considere-se uma certa massa de gás ideal contida num cilindro provido de um êmbolo sem peso e sem atrito (seção 5.23). Em contato com um reservatório de calor de temperatura T, o gás expande-se isotérmica e reversivelmente e o calor recebido é integralmente convertido em trabalho segundo a equação (5.109):

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entretanto, tendo o pistão chegado ao fim do seu curso, é necessário comprimir o gás ao seu volume inicial para que se repita a expansão. Mas isso significa, no melhor dos casos, consumir um trabalho igual ao produzido, ao mesmo tempo em que uma quantidade equivalente de calor é devolvida à fonte térmica. Ao cabo deste ciclo isotérmico e reversível, tanto o sistema como o meio externo recuperam o seu estado inicial e o trabalho líquido produzido é nulo. Seria, pois, necessário que a fase de compressão se efetuasse em contato com um reservatório de calor de temperatura mais baixa, de modo que o trabalho consumido na compressão fosse inferior ao produzido na expansão, tal como se mostra na Figura 7.8.

Em conclusão:

1) as diversas formas de trabalho são interconvertíveis, de maneira contínua, sem nenhuma restrição, mediante máquinas adequadas;

2) trabalho converte-se espontaneamente em calor, sem qualquer restrição. Todos os movimentos acompanhados de atrito são dissipativos: trabalho converte-se em calor, que difunde no meio ambiente, quando os corpos atritados recuperam o estado anterior, cumprindo um ciclo;

3) ao contrário, a conversão contínua de calor em trabalho está sujeita a sérias limitações, pois só é possível mediante máquinas térmicas que funcionem com reservatórios de calor de diferentes temperaturas. Mesmo assim, apenas uma fração do calor recebido da fonte quente pode ser convertida em trabalho, enquanto o restante passa intacto à fonte fria. Embora se convertam sempre segundo quantidades equivalentes, trabalho e calor são formas de energia *qualitativamente* distintas, pois, devido às restrições apontadas, calor é uma forma menos útil de energia ou forma "degradada" de energia em relação ao trabalho. Por isso, a Segunda Lei é também conhecida como Lei da Degradação da Energia.

7.2 – MÁQUINA TÉRMICA

A experiência mostra que a conversão *contínua* de calor em trabalho só é possível mediante máquinas térmicas. Tal é o nome que se dá a um sistema, substância ou agente transformador submetido a transformações cíclicas sucessivas, em cada uma das quais uma quantidade de calor q_1, recebida de uma fonte quente de temperatura t_1, é parcialmente convertida em trabalho, w, enquanto o restante, q_2, é transferido a uma fonte fria de temperatura t_1 (Figura 7.3). Ao termo de cada ciclo, de acordo com a Primeira Lei, é nula a variação de energia interna do agente transformador e, assim, o trabalho w entregue ao meio externo é igual ao calor líquido recebido:

$$\Delta U = 0; \qquad -w = q = q_1 + q_2 \tag{7.1}$$

O rendimento de uma operação, em termos gerais, é a razão entre o resultado colhido e o investimento feito. O rendimento *termodinâmico* η de uma máquina térmica é a razão entre o trabalho produzido $(-w)$, ao cabo de um ciclo, e o calor recebido da fonte quente (q_1), com exclusão das perdas de calor por condução ou irradiação e das perdas de trabalho provenientes do atrito entre as partes móveis da máquina:

$$\eta = \frac{-w}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} \tag{7.2}$$

A Figura 7.3 é um diagrama muito simplificado de uma máquina a vapor. O agente transformador é a água, que percorre um ciclo constituído de uma região de alta temperatura e alta pressão e outra região de baixa temperatura e baixa pressão. A fonte quente é uma fornalha, ou reator, onde se processa uma reação de combustão ou uma reação nuclear. O vapor de água gerado na caldeira, sob alta pressão e alta temperatura, expande-se numa turbina ou numa máquina alternativa de êmbolos, produzindo trabalho mecânico que se pode converter em trabalho elétrico num gerador acoplado, seguindo-se sua distribuição aos pontos de consumo. O vapor expandido, tendo perdido pressão e temperatura, abandona a turbina e entra no condensador, onde calor é transferido à água fria circulante que constitui a fonte fria. O líquido condensado é comprimido por meio de uma bomba para o interior da caldeira, encerrando-se o ciclo.

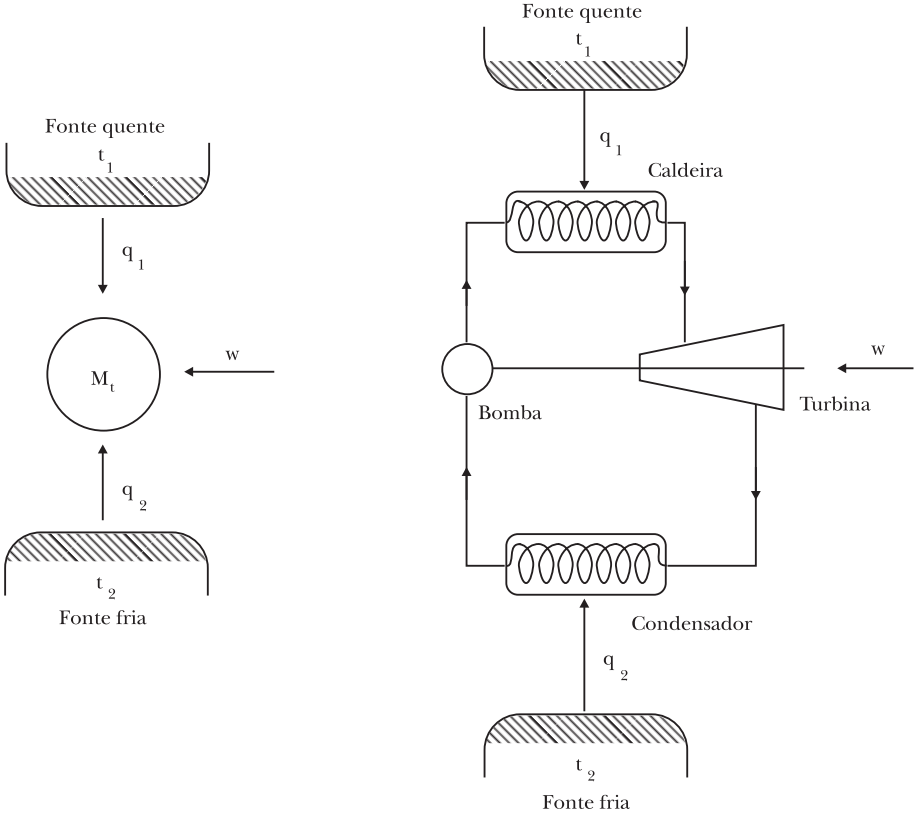


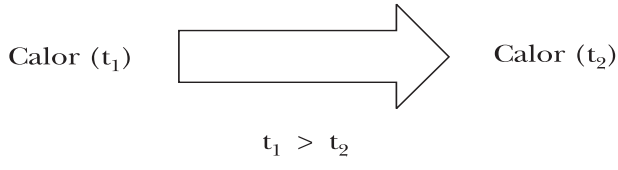
Figura 7.3 – Máquina térmica

Numa acepção mais ampla, são também consideradas máquinas térmicas dispositivos em que não se verifica uma transformação cíclica de um sistema. Tal é o caso dos motores de combustão interna, nos quais uma combustão numa câmara produz gases, a alta temperatura e alta pressão

(fonte quente), que se expandem contra os êmbolos de um motor alternativo ou contra as pás de uma turbina e são expulsos na atmosfera (fonte fria).

7.3 – MÁQUINA FRIGORÍFICA

Será examinado a seguir um outro aspecto da Segunda Lei: a irreversibilidade que caracteriza a transferência de calor de uma fonte quente, de temperatura t_1, para uma fonte fria, de temperatura t_2, isto é,



Isso significa que quantidades iguais de calor, em diferentes temperaturas, não são qualitativamente idênticas, porque calor não pode, por si mesmo, transferir-se de um corpo frio a um corpo quente.

Esta conversão unidirecional não está implícita na Primeira Lei, que não sofreria nenhuma violação se calor se transferisse espontaneamente de um corpo frio a um corpo quente, desde que a quantidade de calor perdida pelo primeiro fosse igual à recebida pelo segundo.

A experiência nega, todavia, esta possibilidade e ensina que a transferência de calor de uma fonte fria a uma fonte quente só é possível à custa do consumo de trabalho num dispositivo chamado máquina frigorífica ou bomba térmica.

Esses fatos levaram Clausius (1854) a dar à Segunda Lei o seguinte enunciado: *é impossível realizar uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito a transferência de calor de uma fonte fria a uma fonte quente.*

Máquina frigorífica (Figura 7.4) é uma máquina térmica de ciclo invertido. Uma quantidade, q_2, de calor é retirada da fonte fria a uma temperatura t_2 e transferida à fonte quente de temperatura t_1à custa do consumo de trabalho, w. Esse é dissipado sob forma de calor que, juntamente com q_2, perfaz um total q_1 entregue à fonte quente:

$$q_1 + q_2 + w = 0$$

A eficiência de uma máquina frigorífica é definida pela razão entre o calor q_2 subtraído da fonte fria (que é o efeito desejado) e o trabalho consumido:

$$\varepsilon = \frac{q_2}{w} = \frac{q_2}{-(q_1 + q_2)} \tag{7.3}$$

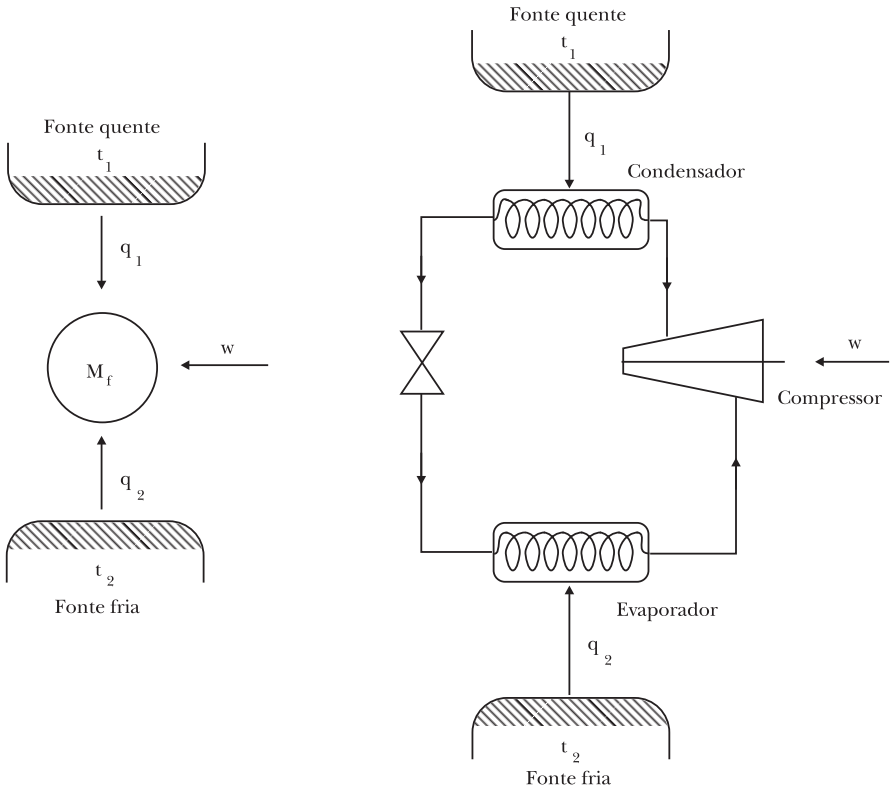


Figura 7.4 – Máquina frigorífica ou bomba térmica

Um ciclo de refrigeração que utilize compressão de vapor é representado na Figura 7.4. Emprega-se como sistema transformador um líquido de baixo ponto de ebulição (freon, amônia) que, ao vaporizar, absorve calor da fonte fria. O vapor de baixa pressão assim formado é comprimido e passa ao condensador. Aqui ele condensa e entrega à fonte quente o calor de vaporização recebido da fonte fria. O líquido resultante esguicha, sob alta pressão, por uma válvula ou estrangulamento que o separa da região de baixa pressão e baixa temperatura do ciclo e, no caso do refrigerador doméstico, está colocada na parte interna e superior da cabina; o condensador é parte da região de alta pressão e alta temperatura do ciclo e está colocado, juntamente com o compressor, na parte externa e inferior da cabina onde abandona calor ao ar exterior (fonte quente).

Uma bomba térmica pode ser empregada para refrigerar ou aquecer um recinto. No primeiro caso, o evaporador é colocado no recinto e o condensador é colocado no exterior; no segundo caso, o evaporador é colocado no exterior e o condensador no recinto.

7.4 – EQUIVALÊNCIA ENTRE OS ENUNCIADOS DE KELVIN E DE CLAUSIUS

Embora os enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius se refiram, aparentemente, a diferentes aspectos de nossa experiência, eles são inteiramente equivalentes porque a negação de um importa na negação do outro.

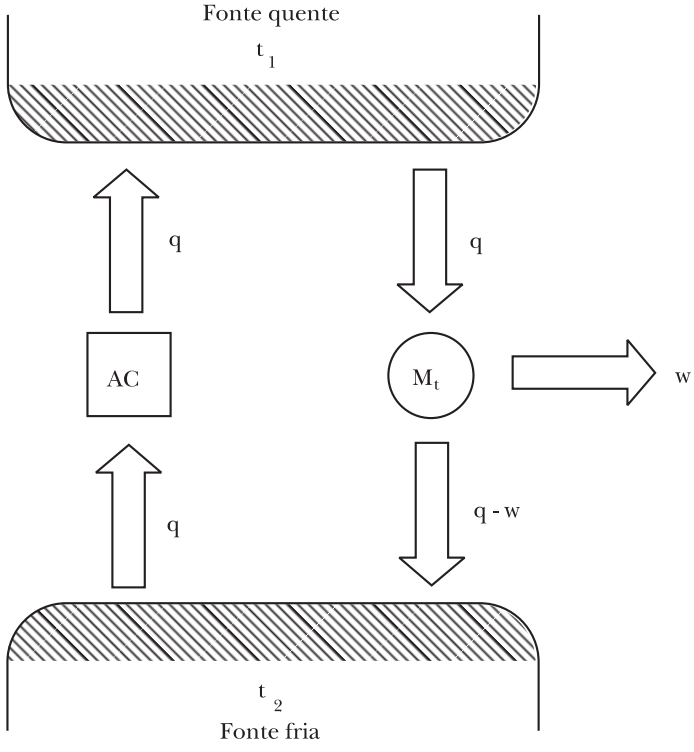


Figura 7.5 – Equivalência entre os enunciados de Clausius e de Kelvin

Para demonstrar este fato (Figura 7.5) considere-se uma máquina anticlausius,[8] *AC*, cujo único efeito seria o de transferir uma quantidade, *q*, de calor de uma fonte fria de temperatura t_2 a uma fonte quente de temperatura t_1. Essa máquina poderia ser associada a uma máquina térmica qualquer, M_t, que, retirando da fonte quente a mesma quantidade, *q*, de calor produziria trabalho, – *w*, rejeitando à fonte fria um calor $q - w$. O resultado líquido desta máquina composta ($AC + M_t$) seria a produção de trabalho à custa do calor de uma única fonte térmica e esta, além do mais, seria a fonte fria.

Vê-se, portanto, que uma máquina anticlausius, *AC*, conduz a uma máquina antikelvin, *AK*. Inversamente, pode-se demonstrar que uma máquina *AK* conduz a uma máquina *AC* quando associada a qualquer máquina frigorífica M_f.

7.5 – O TEOREMA DE CARNOT

O teorema de Carnot é simples conseqüência da Segunda Lei.

[8] As setas (⇨) representam o fluxo de calor ou de trabalho e não a convenção termodinâmica adotada para estas grandezas.

Considere-se uma máquina térmica que funcione reversivelmente. Isso significa que devem ser apenas infinitesimais as diferenças de temperatura entre o sistema e as fontes térmicas durante as trocas de calor, assim como devem ser também infinitesimais as diferenças de pressão entre o sistema e meio externo durante as trocas de trabalho, ao longo de cada ciclo. Admite-se, também, que as peças móveis da máquina não possuem peso e se deslocam sem atrito. Se tal máquina tiver seu ciclo invertido, tanto o sistema como o meio externo recuperam o seu estado anterior.

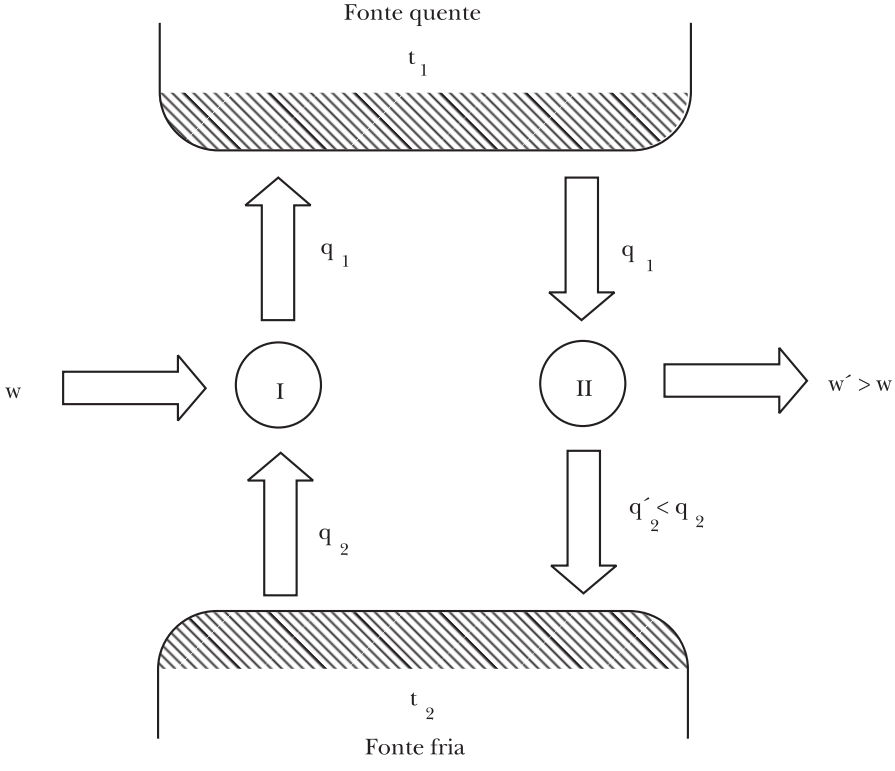


Figura 7.6 – Teorema de Carnot

O rendimento de uma máquina reversível é dado pela equação (7.2), onde $w = w_r$ e as quantidades de calor q_1 e q_2 são trocadas isotérmica e reversivelmente com as fontes térmicas de temperaturas constantes t_1 e t_2.

Carnot mostrou que *todas as máquinas térmicas, que funcionem reversivelmente entre as mesmas temperaturas da fonte quente e da fonte fria, possuem o mesmo rendimento e este só depende das temperaturas das fontes e não da natureza do agente transformador.*

Admita-se, para demonstrar este teorema, que entre duas máquinas térmicas, I e II, funcionando reversivelmente entre as mesmas temperaturas, a segunda possui um rendimento maior

(Figura 7.6). Sendo reversíveis, essas máquinas podem ser acopladas de forma que a máquina I funcione com o ciclo invertido, ou seja, como bomba térmica, retirando da fonte fria, t_2, uma quantidade de calor q_2 à custa do consumo de um trabalho w, de modo que uma quantidade de calor $q_1 = q_2 + w$ é entregue à fonte quente de temperatura t_1. A máquina II, por sua vez, retira da fonte quente a mesma quantidade q_1 de calor e, como possui um rendimento maior que a máquina I, produz um trabalho $w' > w$ e entrega à fonte fria uma quantidade de calor $q'_2 < q_2$.

O resultado líquido do funcionamento desta máquina composta (I + II) é um *perpetuum mobile* de segunda espécie. Enquanto a fonte quente se mantém inalterada, um trabalho $w' - w$ é produzido a custa de um calor $q_2 - q'_2$ retirado de uma única fonte térmica que é a fonte fria.

Como este resultado é negado pela Segunda Lei, deve-se concluir que as duas máquinas reversíveis devem possuir o mesmo rendimento. Esse rendimento é o maior possível e não depende da natureza do sistema que constitui cada uma das máquinas, mas apenas das temperaturas das fontes térmicas.

Como as duas máquinas reversíveis devem possuir o mesmo rendimento, o resultado de seu acoplamento será nulo porque o efeito da máquina II é compensado pelo efeito inverso da máquina I. Entretanto, é fácil verificar que, se uma das máquinas funcionar irreversivelmente e, portanto, com menor rendimento, o resultado líquido será a conversão de trabalho em calor, que é recolhido pela fonte fria ou pela fonte quente, conforme for I ou II a máquina irreversível.

7.6 – ESCALA TERMODINÂMICA DAS TEMPERATURAS

A Lei Zero da Termodinâmica (seção 1.11) é a base da Termometria, mas cada termômetro possui sua própria escala de temperatura, coincidindo as leituras fornecidas por diversos termômetros apenas nos pontos fixos.

Seria desejável que houvesse uma escala completamente independente das propriedades termométricas de qualquer substância, isto é, que fosse "absoluta". Essa escala foi definida por Thomson (Lord Kelvin), em 1848, e se fundamenta no teorema de Carnot (seção 7.5), razão por que é conhecida, também, como escala termodinâmica.

Já foi visto que o rendimento de uma máquina térmica reversível não depende da natureza do agente ou substância que sofre as transformações cíclicas, mas apenas das temperaturas das fontes térmicas entre as quais opera a máquina.

Entretanto, a forma desta função é desconhecida, podendo-se escrever apenas que:

$$\varepsilon = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = f(T_1, T_2) \tag{7.4}$$

ou

$$\frac{q_2}{q_1} = F(T_1, T_2) \tag{7.5}$$

A equação (7.5) pode ser utilizada para definir uma escala absoluta de temperatura. Para tanto, considere-se uma máquina térmica operando com uma fonte fria mantida a uma temperatura t_0,

medida em qualquer escala empírica de temperatura. O calor trocado com a fonte fria será igual a q_0. Se a fonte quente estiver a uma certa temperatura t, o calor trocado será igual a q e haverá produção de um certo trabalho ($-w$). Constata-se, experimentalmente, que aumentando a temperatura da fonte quente para t', o calor retirado da mesma aumenta para um valor q'. Isso permite utilizar o calor retirado da fonte quente como uma propriedade termométrica e definir um escala termodinâmica de temperatura por:

$$q = a\theta$$

sendo a uma constante e q o calor retirado da fonte quente. Com base nessas considerações, a equação (7.5) pode ser escrita como:

$$\frac{q_0}{q} = F(t, t_0)$$

Para t_0 e q constantes, a quantidade de calor q retirada da fonte quente será função apenas de t. Por outro lado, o trabalho produzido no ciclo é igual a:

$$-w = q + q_0$$

ou

$$-w = a\theta + q_0$$

Sabemos que o trabalho produzido será nulo se a temperatura da fonte quente for igual à temperatura da fonte fria, ou seja, $\theta = \theta_0$. Nessas condições, $q_0 = -a\theta_0$ e se pode escrever:

$$-w = a\,(\theta - \theta_0)$$

A eficiência da máquina térmica será dada por:

$$\varepsilon = \frac{-w}{q} = \frac{\theta - \theta_0}{\theta} \qquad (7.6)$$

Na definição da escala termodinâmica de temperatura não está envolvida qualquer propriedade de qualquer substância, mas tão-somente as propriedades de um ciclo reversível de duas temperaturas: as medidas de temperaturas reduzem-se a medidas calorimétricas.

Com esta escala absoluta, a expressão termométrica do rendimento de um ciclo reversível, operando entre duas temperaturas, é igual a:

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} \qquad (7.7)$$

A escala absoluta ou termodinâmica é idêntica à escala de gás ideal estabelecida na seção 1.12, como será mostrado a seguir.

7.7 – O CICLO DE CARNOT

Dá-se o nome de ciclo de Carnot (ou máquina de Carnot) a um ciclo de duas temperaturas e reversível constituído de duas isotermas e duas adiabáticas. O sistema sujeito a um ciclo de Carnot pode ser um sólido, um líquido ou um gás (ideal ou real), podendo mesmo haver mudanças de fase durante o ciclo.

Seja qual for a substância escolhida, o rendimento do ciclo será dado pela equação (7.7). Entretanto, caso se queira exprimi-lo em função de temperaturas medidas na escala de gás ideal, o mais simples é tomar um gás ideal como agente transformador.

Sejam T_1 e T_2 as temperaturas da fonte quente e da fonte fria, expressas na escala de gás ideal. As quatro etapas do ciclo de Carnot são representadas nas Figuras 7.7 e 7.8, sendo tais etapas também descritas a seguir.

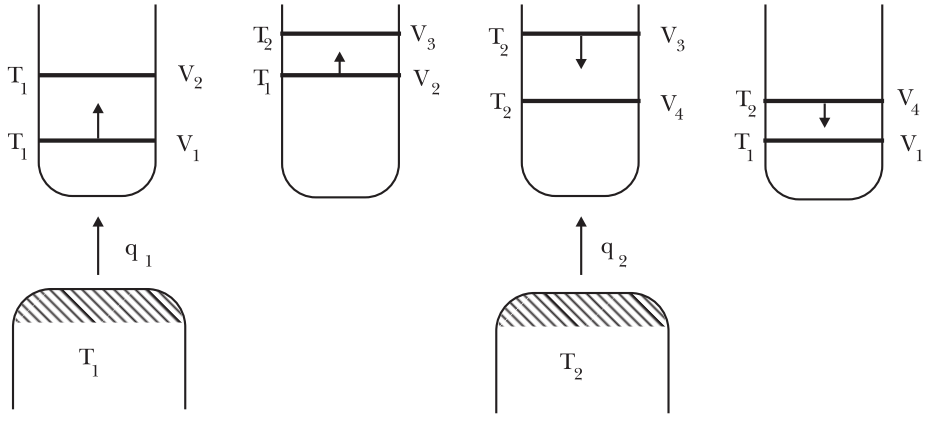


Figura 7.7 – Gás ideal sujeito a um ciclo de Carnot

1) Uma certa massa de gás ideal, em equilíbrio térmico com uma fonte quente de temperatura T_1, expande isotermicamente de V_1 a V_2 produzindo um trabalho – w_1 à custa de um calor q_1 retirado da fonte quente:

$$q_1 = -w_I = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(área sob } AB\text{)}$$

2) O gás, previamente isolado, expande adiabaticamente de V_2 a V_3, enquanto sua temperatura cai de T_1 a T_2, porque o trabalho é produzido à custa da energia interna do gás.

$$w_{II} = n\bar{C}_V(T_2 - T_1) \qquad \text{(área sob } BC\text{)}$$

3) Tendo o êmbolo chegado ao fim do seu curso, o gás é posto em contato com a fonte fria de temperatura T_2 e submetido a uma compressão isotérmica durante a qual o volume se reduz de V_3 a V_4. Nessa etapa, com $V_4 < V_3$, o gás cede calor ao meio externo e recebe trabalho desse.

$$q_2 = -w_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \text{(área sob } CD\text{)}$$

4) Tem-se, por fim, a última etapa que consiste na compressão adiabática do gás. O volume se reduz de V_4 a V_1 e a temperatura aumenta de T_2 a T_1, encerrando-se o ciclo. O trabalho recebido pelo sistema nessa etapa é igual ao entregue pelo sistema ao meio externo na etapa II.

$$w_{IV} = n\bar{C}_V\ (T_1 - T_2) \qquad \text{(área sob } AD\text{)}$$

Encerado o ciclo, deve-se ter, de acordo com a Primeira Lei,

$$\Delta U = 0 \qquad w = -q = -(q_1 + q_2)$$

O trabalho w é dado pela soma dos trabalhos realizados nas quatro etapas:

$$w = w_I + w_{II} + w_{III} + w_{IV} = w_I + w_{III}$$

$$w = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

ou

$$-w = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{7.8}$$

O trabalho líquido produzido pelo gás ao termo do ciclo é, como se vê, igual à diferença entre um trabalho de expansão isotérmica e um trabalho de compressão isotérmica. Ele será tanto maior quanto mais afastadas estiverem as isotermas (ou as temperaturas das duas fontes) e é representado geometricamente pela área contida no ciclo (*ABCDA*).

Mas, segundo foi mostrado na equação (5.115), pode-se escrever para os estados *A* e *D* da adiabática *AD* e para os estados *B* e *C* da adiabática *BC*:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \qquad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

Dividindo a segunda equação pela primeira:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

o que permite dar à equação (7.8) a forma

$$-w = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{7.9}$$

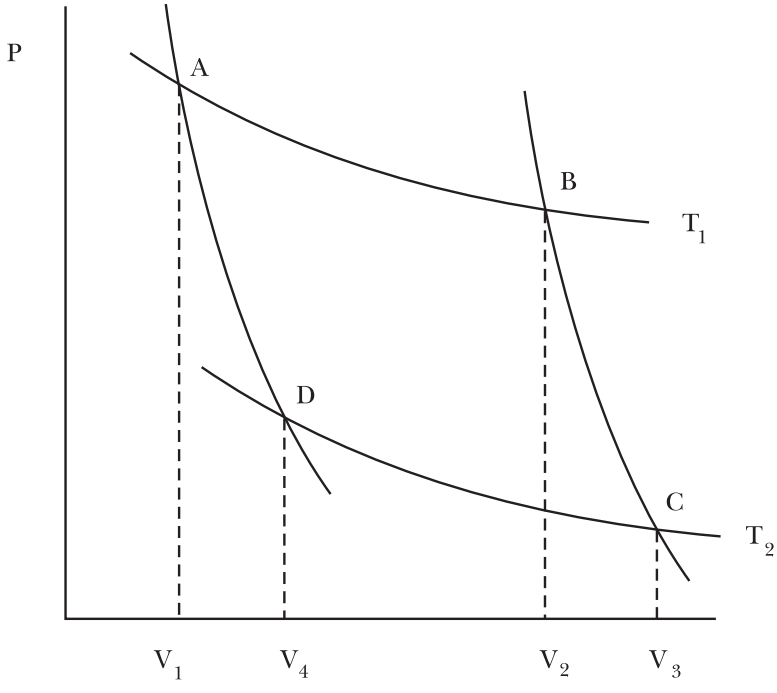


Figura 7.8 – Ciclo de Carnot num diagrama *P-V*

O rendimento do ciclo de Carnot é a razão entre o trabalho produzido e o calor recebido da fonte quente:

$$\eta = \frac{-w}{q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2)\ln\dfrac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln\dfrac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ou

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{7.10}$$

Comparando esta equação com a (7.7), vê-se que a escala de gás ideal é idêntica à escala absoluta.

Ao deduzir a equação (7.10), Carnot chegava também à Segunda Lei da Termodinâmica, pois, quando as duas fontes tiverem a mesma temperatura, equivalendo assim a uma *única* fonte, o rendimento do ciclo será nulo: em outras palavras, é *impossível converter calor em trabalho mediante transformações cíclicas e monotérmicas de um sistema.* Por outro lado, vê-se que um rendimento de 100% na conversão de calor em trabalho só será possível se a temperatura da fonte fria for a do zero absoluto.

A equação (7.10) tornou-se fundamento dos avanços tecnológicos obtidos, desde então, na construção de máquinas térmicas. O rendimento é tanto maior quanto mais alta a temperatura da fonte quente e mais baixa a temperatura da fonte fria. Essa fica determinada pela temperatura da atmosfera ou da água de refrigeração. A temperatura da fonte quente pode ser elevada, mas sempre quando paralelamente se aumenta a pressão do fluido na caldeira. No caso da água, a pressão de vapor já seria de 50 atm a uma temperatura de 265°C. O uso de mercúrio seria mais favorável, pois à pressão de 1 atm sua temperatura de ebulição é de 357°C. Todavia, a alta toxidez do vapor de mercúrio tem dificultado o seu emprego.

Exemplo 7.1

Comparar o rendimento termodinâmico de duas máquinas a vapor, a primeira operando com vapor d'água à pressão de 1 atm (100°C) e a segunda com vapor d'água à pressão de 50 atm (265°C). Em ambos os casos, a temperatura do condensador é de 35°C.

1) $T_1 = 100 + 273 = 373$ K $\qquad T_2 = 35 + 273 = 308$ K

$$\eta = \frac{373 - 308}{373} = 0{,}174 = 17{,}4\,\%$$

2) $T_1 = 265 + 273 = 538$ K $\qquad T_2 = 35 + 273 = 308$ K

$$\eta = \frac{538 - 308}{538} = 0{,}428 = 42{,}8\,\%$$

O ciclo de Carnot invertido corresponde a uma máquina frigorífica ou bomba térmica cuja eficiência é expressa por

$$\varepsilon = \frac{q_2}{w} = \frac{q_2}{q_1 + q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{7.11}$$

de modo que o trabalho consumido para transferir uma quantidade de calor q_2 da fonte fria para a fonte quente será:

$$w = q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} \tag{7.12}$$

Esse trabalho será tanto maior quanto maior for a diferença de temperatura entre as duas fontes e só será nulo quando $T_1 = T_2$. Como se vê, a equação (7.12) contém o enunciado de Clausius.

Exemplo 7.2

Calcular o trabalho necessário para transferir 400 J do interior de um refrigerador doméstico a 0°C para o ar exterior a 25°C, supondo funcionamento reversível.

Segundo a equação (7.12),

$$w = 400 \times \frac{298 - 273}{273} = 36{,}6 \text{ J}$$

O trabalho consumido equivale a 36,6 J, juntamente com os 400 J extraídos do refrigerador somam 436,6 J que são fornecidos ao meio ambiente, isto é,

$$q_1 = -(q_2 + w) = -(400 + 36{,}6) = -436{,}6 \text{ J}$$

Um refrigerador sempre aquece o ambiente em que se encontra, à custa do calor extraído dos corpos refrigerados e do trabalho dissipado. Pela mesma razão, uma bomba térmica pode ser empregada para aquecer amplos ambientes (fábricas, hospitais, edifícios) à custa do calor retirado do solo. O processo é mais econômico que o aquecimento por meio de estufas elétricas. Como o exemplo 7.2 demonstra, apenas 36,6 J de trabalho elétrico seriam dissipados numa bomba térmica para cada 436,6 J de calor introduzidos no ambiente, ao invés dos 436,6 J de trabalho elétrico que seriam dissipados numa estufa elétrica.

7.8 – A DIREÇÃO DOS FENÔMENOS NATURAIS

Se os fenômenos naturais se regessem apenas pela Primeira Lei da Termodinâmica, sua evolução ocorreria indiferentemente ora num ora noutro sentido, desde que a energia se conservasse em cada transformação: trabalho e calor seriam perfeitamente equivalentes tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo, não havendo razão para distinguir entre um reservatório de trabalho e um reservatório de calor nas trocas de energia entre o sistema e o meio externo.

Muito diverso é, contudo, o comportamento do mundo real, cuja evolução se verifica irreversivelmente numa direção determinada, em busca de estados de crescente estabilidade. Mas a irreversibilidade dos fenômenos naturais reside, fundamentalmente, na irreversibilidade que caracteriza a transformação de trabalho em calor em processos cíclicos e isotérmicos.

Os processos espontâneos possuem dois atributos essenciais:

a) todo o processo espontâneo é conseqüência de um desequilíbrio entre o sistema e o meio externo, ou de um desequilíbrio interno do sistema que o obriga a evoluir em busca de estados de equilíbrio compatíveis com as condições sob as quais o sistema se encontra. Sendo um processo em desequilíbrio, o processo espontâneo é sempre *irreversível*. Desequilíbrios consistem em diferenças finitas de temperatura, de pressão, de concentração, de potencial gravitacional, elétrico ou químico – todos fatores de ação – que constituem os "agentes motores" das transformações espontâneas. Em particular, o agente motor de uma reação química chama-se afinidade química;

b) todo processo espontâneo evolui na direção em que o sistema possa produzir trabalho, embora possa acontecer que nenhum seja efetivamente realizado. Sucede que, justamente por ser irreversível, o trabalho produzido num processo espontâneo entre dois estados (1 e 2) é sempre *menor* que o trabalho que seria produzido, entre os mesmos estados, caso o processo evoluísse em equilíbrio, isto é, reversivelmente, permanecendo inalteradas as demais condições.

Por isso, para "obter" trabalho de um processo espontâneo é necessário discipliná-lo mediante um dispositivo que obrigue o sistema a evoluir de maneira tão próxima do equilíbrio quanto for compatível com uma velocidade apreciável. Por outro lado, quanto maior o grau de reversibilidade, menor a espontaneidade do processo. Na medida em que se lucra em trabalho, perde-se em espontaneidade, pois numa transformação reversível tornam-se infinitesimais as diferenças de temperatura, pressão, potencial químico etc., que são os agentes motores de uma transformação.

Assim, são espontâneos e podem produzir trabalho entre dois estados (1 e 2) por meio de dispositivos adequados os seguintes processos: o desenrolar de uma mola espiral entre as tensões $t_1 > t_2$, mediante o mecanismo de relógio; a queda de água entre as alturas $h_1 > h_2$, quando introduzida num conduto forçado com turbina; a expansão de um gás entre as pressões $P_1 > P_2$, mediante um cilindro limitado por um pistão móvel; a transferência de calor entre as temperaturas $t_1 > t_2$, por meio de uma máquina térmica; a transferência de um componente entre regiões de potencial químico $\mu_1 > \mu_2$ através de uma membrana semipermeável; a conversão de reagentes de energia de Gibbs G_1, em produtos de energia de Gibbs G_2, sendo $G_1 > G_2$, por meio de uma célula galvânica.

Denomina-se processo "forçado" o inverso do espontâneo. Um processo forçado restabelece o desequilíbrio anterior e consiste, por exemplo, em dar corda a um relógio, elevar uma massa de água, comprimir um gás, transferir calor de uma fonte fria a uma fonte quente, separar o solvente do soluto, eletrolisar água etc. Um processo forçado só é possível mediante o consumo de trabalho e este deve ser, no mínimo, igual ao trabalho que seria produzido reversivelmente no processo espontâneo.

Seja um processo capaz de trocar trabalho com um reservatório *A* e calor com um reservatório *B* (Figura 7.9).

A variação de energia interna do sistema entre os estados (1) e (2) é a mesma, como se sabe, quer seja reversível ou irreversível a transformação:

$$\Delta U = q_r + w_r = q + w \tag{7.13}$$

Supondo-se que a transformação (1) → (2) seja espontânea, sendo, portanto, forçada a transformação (2) → (1), duas situações podem ser consideradas:

1) se o processo (1) → (2) for conduzido reversivelmente, perde espontaneidade mas o trabalho produzido será máximo e igual ao trabalho mínimo necessário para invertê-lo no sentido (2) → (1). O sistema percorrerá os mesmos estados intermediários: no final, tanto o sistema como os dois reservatórios recuperarão o estado inicial e não restará vestígio da transformação. Nessas condições, os processos (1) → (2) e (2) → (1) podem alternar-se indefinidamente, à semelhança de um pêndulo que oscila, sem preferência para qualquer das direções;

2) sabe-se, todavia, que todo o processo espontâneo (1) → (2) ocorre em sistemas em desequilíbrio, sendo por isso afetado de maior ou menor irreversibilidade. Nessas condições, um trabalho menor que o trabalho reversível é produzido e entregue ao reservatório *A* e uma

quantidade de calor menor que o calor reversível é retirada do reservatório *B*. Mas, para inverter o processo na direção (2) → (1), deve-se recorrer a um trabalho que seja, no mínimo, igual ao trabalho reversível, retirado do reservatório *A*, ao mesmo tempo em que um calor igual ao calor reversível é devolvido ao reservatório *B*. Tem-se assim o sistema devolvido ao seu estado anterior, *mas não o meio externo*. Ao fim do ciclo, o resultado líquido é que *A* perdeu uma certa quantidade de trabalho enquanto *B* ganhou uma certa quantidade de calor. Mas, em razão da equação (7.13),

$$(w_r - w) + (q_r - q) = 0 \tag{7.14}$$

isto é, a energia foi conservada, mas o estado do meio externo não o foi, pois, devido às limitações na conversão de calor em trabalho postas em evidência pela Segunda Lei, não é possível suprir o déficit de trabalho ocorrido no reservatório *A* com o saldo de calor verificado no reservatório *B*. Em última análise, por serem irreversíveis os processos naturais, a energia potencial do Universo diminui, enquanto aumenta a quantidade de calor que se sabe ser uma forma degradada de energia em relação ao trabalho.

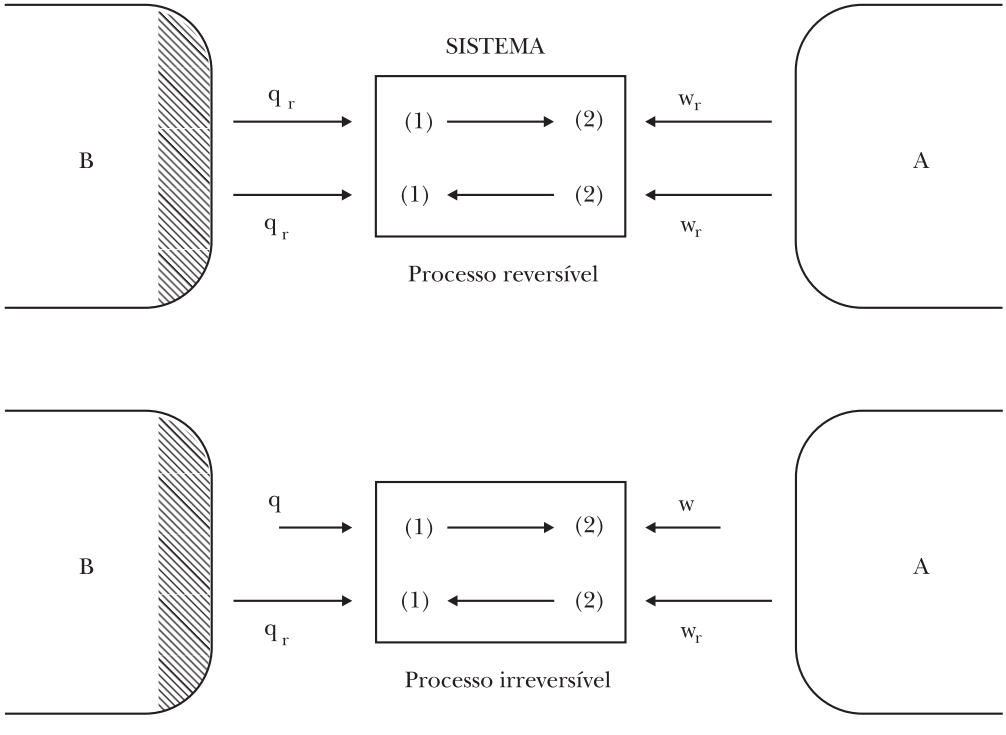


Figura 7.9 – Processo reversível e processo irreversível

Vê-se, em conclusão, que nos processos espontâneos, por serem irreversíveis, *os sistemas não exercem a sua capacidade total de produzir trabalho.* Em outras palavras, um trabalho – ($w_r - w$) deixa de ser produzido numa transformação espontânea (1) → (2), em favor de um calor não utilizado ($q_r - q$). À diferença – ($w_r - w$) deu-se o nome de *trabalho perdido* e à diferença ($q_r - q$) Clausius chamou de *calor não compensado.* Essa diferença é tanto maior quanto mais espontâneo o processo. Além disso, como será mostrado oportunamente, o trabalho perdido e o calor não compensado ficam determinados, sob certas condições, apenas pelos estados (1) e (2) e são expressos por variações de certas propriedades extensivas do sistema.

A importância da Segunda Lei reside na definição destes critérios de espontaneidade. Ao mesmo tempo, se tais propriedades crescem ou diminuem durante uma transformação espontânea, elas atingem, no equilíbrio, um valor máximo ou um valor mínimo e esse fato se traduz num critério de equilíbrio.

Para ilustrar as considerações feitas anteriormente, considere-se a reação de formação da água, a partir dos seus elementos na temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (l)$$

Essa reação, altamente espontânea nas condições habituais, pode ser conduzida *reversivelmente* numa célula galvânica (célula de combustão), representada na Figura 7.10, onde são indicados também um reservatório de trabalho elétrico (bateria) e um reservatório de calor (calorímetro). Neste reator, pode-se conseguir uma oxidação lenta e equilibrada do hidrogênio (combustão galvânica), porque os gases reagentes ($H_2 + O_2$) não se misturam e só reagem indiretamente, mediante um eletrólito e um fluxo controlado de elétrons.

A reação assim reprimida perde espontaneidade, mas produz um trabalho elétrico – w_r' que pode ser armazenado na bateria. Além deste trabalho útil, um trabalho de expansão, – *PdV*, é recebido da atmosfera por ser a reação rápida acompanhada da contração de volume.

Nessas condições de perfeita reversibilidade, o trabalho produzido por unidade de reação será:

$$w_r = -PdV + w_r' \qquad (7.15)$$

$$w_r = 3{,}77 - 237{,}19 = -233{,}42\ \text{kJ}$$

Ao mesmo tempo, 48,66 kJ de calor são entregues ao calorímetro, isto é,

$$q_r = -48{,}66\ \text{kJ}$$

O resultado, por unidade de reação, será:

$$\Delta U = q_r + w_r = -48{,}66 - 233{,}42 = -282{,}08\ \text{kJ}$$

Agora, a reação pode ser invertida eletrolisando a água antes formada:

$$H_2O\ (l) = H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g)$$

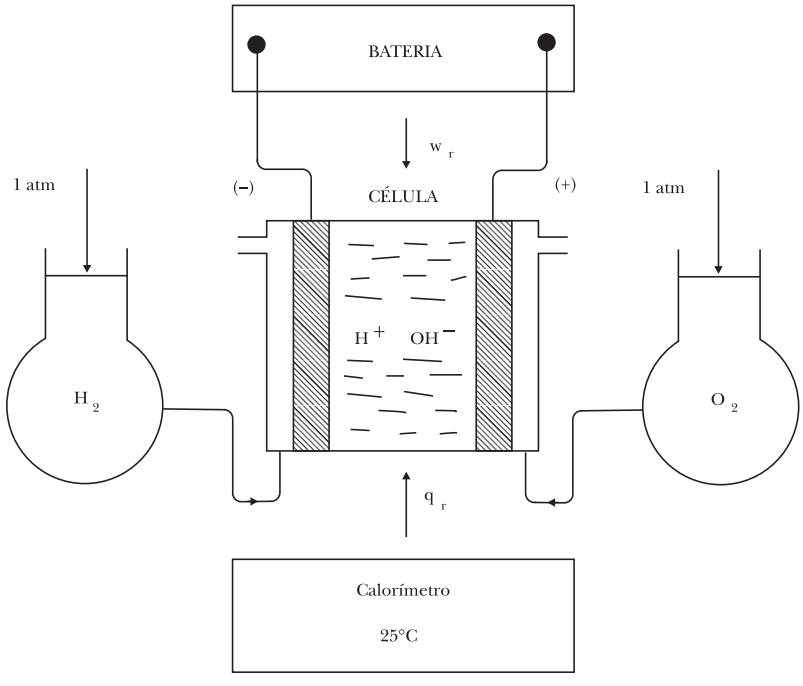


Figura 7.10 – Combustão reversível do hidrogênio

Para isso, basta devolver à célula o trabalho elétrico w_r', antes armazenado na bateria, e o calor q_r armazenado no calorímetro, de modo que tanto o sistema como o meio externo recuperam o estado inicial. Sob tais condições de perfeita reversibilidade, só realizáveis numa célula galvânica, síntese e decomposição da água se podem alternar indiferentemente, bastando para isso que:

$$\dot{E} = E \pm dE$$

onde $\dot{E}$ é a força eletromotriz da bateria e E é a força eletromotriz da célula.

A célula galvânica é substituída, agora, por um reator comum (Figura 7.11), no qual a combustão do hidrogênio é livre e espontânea. Nessas condições, a diminuição de energia interna manifesta-se quase exclusivamente sob forma de calor, pois $q = \Delta H = -285{,}85$ kJ, enquanto o trabalho se reduz ao de expansão $-PdV$ que, nesse caso, é recebido pelo sistema do meio externo.

Tem-se, então, por unidade de reação, a mesma variação de energia interna, pois

$$\Delta U = q + w = \Delta H - PdV = -285{,}85 + 3{,}77 = -282{,}08 \text{ kJ}$$

Se o Universo se governasse apenas pela Primeira Lei, os sistemas não distinguiriam entre trabalho e calor. Nesse caso, a dissociação da água seria obtida pela simples devolução ao sistema dos 285,85 kJ entregues anteriormente ao calorímetro, a 25°C, ao mesmo tempo em que o sistema devolveria um trabalho de expansão igual a 3,77 kJ. Haveria então uma recuperação do estado anterior do sistema, ao mesmo tempo em que o meio externo recuperaria também o seu estado primitivo.

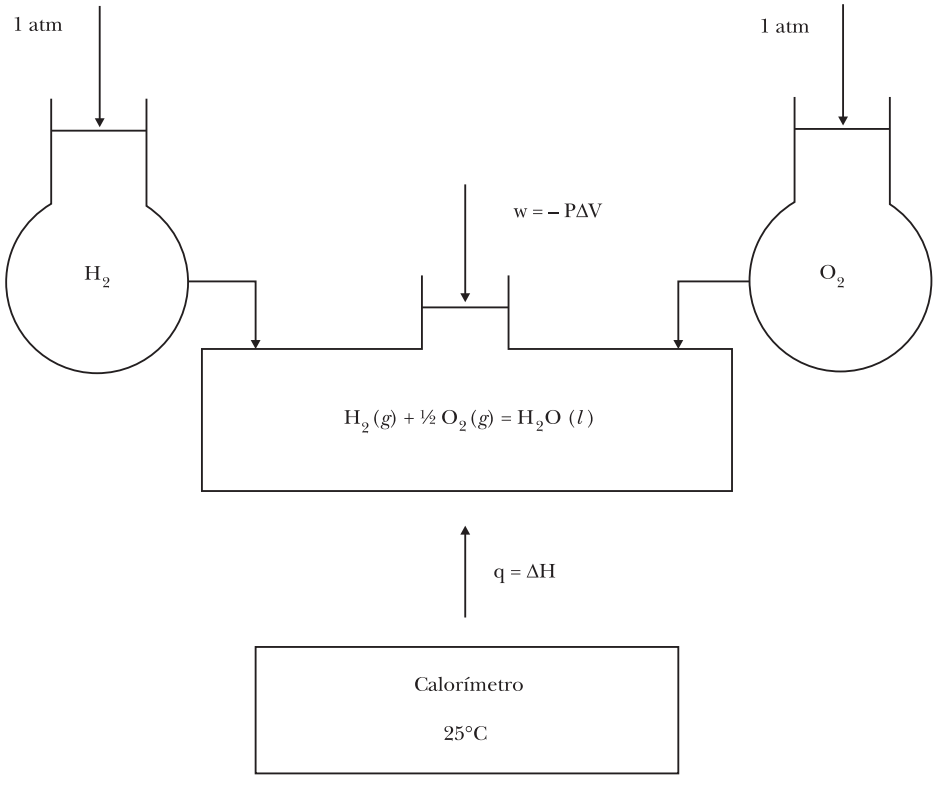


Figura 7.11 – Combustão irreversível do hidrogênio

Sabe-se, todavia, que a água jamais vai se dissociar em seus elementos, a 25°C, à custa do calor do meio ambiente. Só a temperaturas elevadíssimas o equilíbrio da reação de combustão está suficientemente deslocado a favor dos reagentes para que a dissociação da água se torne espontânea, com simples absorção de calor. Na temperatura ambiente, a dissociação da água é um processo forçado que só mediante eletrólise se torna possível. Mas a eletrólise de um mol de água consome, no *mínimo*, 237,19 kJ de trabalho elétrico retirado do reservatório de trabalho (bateria) e mais 48,66 kJ de calor retirado do calorímetro.

A eletrólise devolve o sistema ao seu estado inicial, mas não o meio externo. Analisando o processo, verifica-se que o meio externo perde em trabalho 237,19 kJ e ganha em calor 285,85 – 48,66 = 237,19 kJ. Energia foi conservada, mas o déficit de trabalho não pode ser compensado pelo saldo de calor conforme mostra a Segunda Lei.

A esta altura, cabe indagar se alguma das quantidades de energia postas em jogo, por unidade de reação, pode dar a medida da espontaneidade (ou afinidade) do processo, assim como o critério de equilíbrio.

Durante muito tempo acreditou-se que a afinidade de uma reação fosse medida pela diminuição de entalpia, ou seja, pelo calor libertado por unidade de reação, a temperatura e pressão constantes. Assim, na reação de combustão do hidrogênio, a afinidade seria expressa por

$$-\Delta H = 285{,}85 \text{ kJ}$$

Thomsen (1854) e Berthelot (1867), que deram importantes contribuições à Termoquímica, defendiam este ponto de vista que se tornou conhecido como Princípio de Thomsen-Berthelot. De acordo com esta tese, uma reação deveria avançar espontaneamente sempre na direção exotérmica. Não é por acaso que muitas reações exotérmicas são praticamente completas (possuem elevada constante de equilíbrio) na temperatura ambiente, como é o caso das reações de combustão. Mas a diminuição de entalpia não é o único fator que determina a direção em que evolui uma reação. Basta ver que, a altas temperaturas, muitas reações endotérmicas são também praticamente completas, como se observa com as reações de dissociação. A Termoquímica (que se limita à Primeira Lei) não fornece um critério exato de espontaneidade.

A propriedade termodinâmica que proporciona critérios rigorosos de afinidade e equilíbrio é a entropia (*S*) definida por Clausius (1852) como conseqüência da Segunda Lei. Conforme será mostrado oportunamente, todo o processo espontâneo (ou irreversível) que ocorre num sistema é acompanhado de criação de entropia no interior do sistema e a entropia criada é tanto maior quanto mais espontâneo for o processo, até que, ao atingir o equilíbrio, a entropia criada atinge o valor máximo compatível com as condições em que se encontra o sistema. A criação de entropia está relacionada ao "calor não compensado" de Clausius. A diferença $(q_r - q)$ dividida pela temperatura absoluta dá a entropia criada (σ) no sistema durante um processo isotérmico. Assim, no caso da combustão do hidrogênio, anteriormente considerada,

$$\sigma = \frac{q_r}{T} - \frac{q}{T} = \frac{-48{,}66}{298} - \frac{-285{,}85}{298} = 0{,}796 \ \text{kJ.K}^{-1}$$

Uma propriedade termodinâmica derivada da entropia, porém de uso mais generalizado, em Termodinâmica Química, é a energia de Gibbs (*G*), cuja variação, em processos *isotérmicos e isobáricos*, é igual ao "trabalho perdido" $(w_r - w)$, isto é,

$$\Delta G = w_r - w = w_r + PdV$$

Da equação (7.15), tem-se que $w_r + PdV = w_r'$, de modo que o trabalho perdido num processo isotérmico e isobárico é igual ao trabalho elétrico que deixou de ser produzido na reação espontânea, ou seja,

$$\Delta G = w_r'$$

Assim, na reação analisada,

$$\Delta G = -237{,}19 \ \text{kJ}$$

7.9 – PROPRIEDADES DO CICLO DE CARNOT

Serão tratados, agora, os desenvolvimentos que levaram Clausius a definir a entropia como propriedade termodinâmica fundamental, oriunda da Segunda Lei.

Voltando à expressão do rendimento de um ciclo de Carnot,

$$\frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{7.16}$$

ou

$$1 + \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \tag{7.17}$$

A razão q/T ($J.K^{-1}$) entre o calor recebido isotermicamente pelo sistema e a temperatura na qual é recebido chama-se quantidade reduzida de calor. Pode-se dizer que, *em todo o ciclo de Carnot, é nula a soma das quantidades reduzidas de calor recebidas pelo sistema.*

$$\sum \frac{q_r}{T} = 0 \tag{7.18}$$

Por outro lado, o rendimento de qualquer ciclo de duas temperaturas irreversível será inferior ao do ciclo de Carnot.

$$\frac{q_1 + q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{7.19}$$

$$1 + \frac{q_2}{q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0 \tag{7.20}$$

Isso significa que, em todo o ciclo de duas temperaturas *irreversível*, a soma das quantidades reduzidas de calor é menor que zero, isto é,

$$\sum \frac{q}{T} < 0 \tag{7.21}$$

Note-se que na equação (7.17) como na (7.20) as *temperaturas são as das fontes térmicas*: a diferença está em que, no primeiro caso, por serem reversíveis as trocas de calor, a temperatura do sistema é igual à da fonte ($T = \dot{T}$) , o que não acontece na equação (7.20) porque uma ou ambas as trocas térmicas são irreversíveis.

As duas alternativas podem ser reunidas numa única expressão:

$$\sum \frac{q}{T} \leq 0 \tag{7.22}$$

onde o sinal de igualdade se refere ao ciclo reversível e o de desigualdade ao ciclo irreversível.

7.10 – GENERALIZAÇÃO DE CLAUSIUS

Seja um sistema simples, sujeito a um processo cíclico reversível 1*A*2*B*1, ao longo do qual se verifica uma variação contínua de volume, pressão e temperatura (Figura 7.12).

Este ciclo pode ser decomposto num certo número de ciclos de Carnot. Para isto basta cortar a área do ciclo por uma série de adiabáticas, reunindo-as depois por isotermas superiores e inferiores. Percorrendo esses ciclos sucessivamente de (1) a (2) e de (2) a (1), anulam-se os segmentos internos das adiabáticas por serem percorridos nos dois sentidos, mas permanece um contorno descontínuo de pequenas isotermas alternadas por segmentos adiabáticos. Quanto mais próximas estiverem as adiabáticas, tanto maior será o número de ciclos de Carnot resultantes e, no limite, quando o número desses ciclos tende ao infinito, a soma de suas áreas se aproxima da área do ciclo considerado e o contorno descontínuo tende a um contorno contínuo.

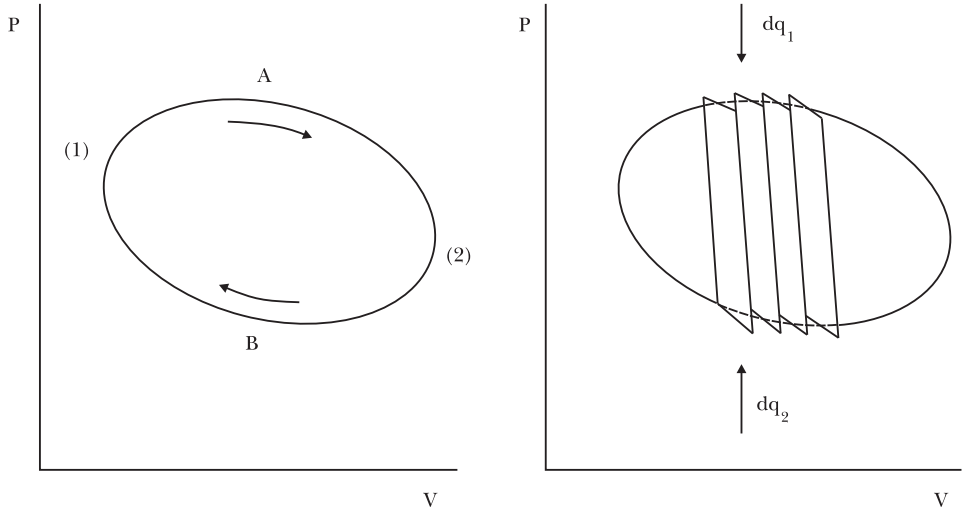


Figura 7.12 – Generalização de Clausius

Portanto, se qualquer processo cíclico reversível for equivalente à soma de ciclos de Carnot infinitamente pequenos, pode-se estender ao ciclo considerado a propriedade fundamental do ciclo de Carnot (7.18) e escrever que *em todo o processo cíclico reversível, é nula a integral das quantidades reduzidas de calor recebidas pelo sistema:*

$$\oint \frac{dq_r}{T} = 0 \tag{7.23}$$

Nesta equação, a quantidade reduzida de calor dq/T é recebida pelo sistema numa isoterma infinitesimal, sendo T a *temperatura da fonte de calor* igual à temperatura do sistema por tratar-se de um processo em equilíbrio. Mas como a temperatura do sistema varia ao longo do ciclo, deve-se imaginar que sucessivos reservatórios de calor, cujas temperaturas são $T + dT$, $T + 2dT$, $T + 3dT$, etc., são postos em equilíbrio térmico com o sistema ao longo do ciclo, de modo a ter-se a reversibilidade.

Assim como a generalização da equação (7.18) leva à igualdade de Clausius (7.23), válida para um ciclo reversível, a generalização da equação (7.21) leva à *desigualdade de Clausius*, válida para um ciclo irreversível, ou seja,

$$\oint \frac{dq}{T} < 0 \tag{7.24}$$

onde T é ainda a temperatura da fonte de calor em cada isoterma que, entretanto, não é igual à temperatura do sistema por tratar-se de um processo em desequilíbrio.

Durante um processo irreversível, a temperatura do sistema é indefinida devido aos gradientes de temperatura que se estabelecem no interior do sistema.

As duas condições podem ser reunidas em uma única equação, escrevendo-se:

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \tag{7.25}$$

7.11 – A FUNÇÃO ENTROPIA

A igualdade de Clausius, válida para um processo cíclico reversível,

$$\oint \frac{dq_r}{T} = 0 \tag{7.26}$$

mostra que a integral cíclica das quantidades dq_r/T é nula. Recordando as propriedades das diferenciais exatas (seção 1.17), deve-se concluir que o integrando dq_r/T é uma diferencial exata, isto é, a diferencial de uma propriedade termodinâmica, ou função de estado, à qual Clausius (1850) deu o nome de *entropia* (do grego *en*, em + *trepein*, volta). Representando a entropia pelo símbolo S, deve-se ter:

$$dS = \frac{dq_r}{T} \tag{7.27}$$

onde dq_r é uma diferencial inexata e $1/T$ é um fator integrante.

Como conseqüência, numa transformação do sistema entre dois estados (1 e 2), o acréscimo de entropia só depende desses estados e não do processo que os liga, isto é,

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Todavia, é só num processo reversível que o acréscimo de entropia ΔS do sistema é fornecido pela integral das quantidades reduzidas de calor recebidas do meio externo:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_r}{T} \tag{7.28}$$

É evidente que se tratando de processos irreversíveis, as igualdades (7.26), (7.27) e (7.28) devem ser substituídas pelas desigualdades:

$$\oint \frac{dq}{T} < 0 \tag{7.29}$$

$$dS > \frac{dq}{T} \tag{7.30}$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{dq}{T} \tag{7.31}$$

Como se vê, num processo irreversível, a integral à direita não cobre o acréscimo ΔS de entropia, sendo o restante criado no interior do sistema pela própria irreversibilidade do processo, como será visto na seção 7.12.

Algumas observações adicionais devem ser feitas a propósito da entropia.

A equação (7.27) define a entropia e, nela, a temperatura T é sempre a temperatura absoluta ou termodinâmica. Entropia e temperatura absoluta são, respectivamente, o fator extensivo e o fator intensivo da energia térmica. Da equação (7.27), tira-se

$$dq_r = TdS$$

expressão análoga à do trabalho

$$dw_r = ydx$$

onde y é intensivo e dx é extensivo (PdV, Edj, γdA, etc.).

Nos processos isotérmicos, a variação de entropia será, simplesmente,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_r}{T} = \frac{q_r}{T} \tag{7.32}$$

A entropia é uma propriedade extensiva, pois a quantidade de calor recebida por um sistema é igual à soma das quantidades recebidas por suas partes. A unidade de entropia é $J.K^{-1}$.

Para calcular o acréscimo de entropia de um sistema entre dois estados ligados por um processo irreversível, um dos seguintes recursos pode ser usado:

a) concebe-se um caminho reversível ou uma seqüência de etapas reversíveis entre os mesmos estados e usa-se a equação (7.28);

b) estabelecida a dependência funcional entre entropia e outras variáveis de estado de um sistema, pode-se calcular ΔS em função dessas variáveis.

7.12 – CRIAÇÃO DE ENTROPIA NOS PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

Considere-se uma transformação de um sistema entre dois estados (1 e 2). Em qualquer caso,

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

mas, conforme for o processo conduzido por via reversível (em equilíbrio) ou por via irreversível (em desequilíbrio), aplicam-se, respectivamente, as equações (7.28) e (7.31), que podem ser reunidas numa única:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dq}{T} \qquad (7.33)$$

A integral à direita pode ser considerada como entropia *recebida*, pelo sistema, do meio externo. Com isso, se pode dizer que, em processos reversíveis, o acréscimo de entropia ΔS do sistema é igual à entropia recebida; mas em processos irreversíveis, a entropia recebida é inferior ao acréscimo ΔS, porque entropia foi criada no interior do sistema pela própria irreversibilidade do processo.

Representando entropia criada por σ, o sinal de desigualdade pode ser eliminado da equação (7.33), escrevendo-se

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \sigma \qquad (7.34)$$

onde $\sigma = 0$ num processo reversível e $\sigma > 0$ num processo irreversível entre os estados (1) e (2).

Representando a entropia recebida por $\Delta S'$, tem-se, também,

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma \qquad (7.35)$$

Como se vê, a entropia não é uma propriedade conservativa a não ser nos processos reversíveis. A energia, ao contrário, é conservativa em qualquer circunstância, pois o acréscimo de energia ΔU de um sistema é sempre igual à energia recebida do meio externo.

Note-se, além disso, que ΔS e $\Delta S'$ podem assumir valores positivos ou negativos, mas σ nunca terá um valor negativo: a entropia não pode ser destruída. Por isso, a entropia de um sistema só pode diminuir por transferência de entropia ao meio externo, nunca por aniquilação de sua própria entropia.

Considerando uma etapa infinitesimal de uma transformação, ter-se-á, em lugar de (7.33),

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{7.36}$$

ou

$$dS = \frac{dq}{T} + d\sigma \tag{7.37}$$

ou

$$dS = dS' + d\sigma \tag{7.38}$$

Mas $dS = dq_r / T$ e a equação (7.37) converte-se em:

$$dq_r - dq = Td\sigma \tag{7.39}$$

$$-(dw_r - dw) = Td\sigma \tag{7.40}$$

Como se vê, "calor não compensado" e "trabalho perdido" estão relacionados com a entropia criada no interior do sistema durante um processo irreversível.

A experiência revela que todos os processos naturais ou espontâneos são irreversíveis, isto é, ocorrem em sistemas em desequilíbrio. Como conseqüência, todos os processos naturais são acompanhados de criação de entropia, o que levou Clausius a dar à Segunda Lei o seguinte enunciado: *a entropia do Universo aumenta continuamente e tende para um máximo.*

A Segunda Lei é conhecida como lei do aumento de entropia; a Primeira é a da conservação da energia. Considerando as trocas de energia e entropia entre os sistemas que constituem o Universo, pode-se escrever:

$$\sum dU = 0 \qquad \sum dS > 0$$

mostrando assim o caráter conservativo da energia e não conservativo da entropia.

Como todos os fenômenos naturais evoluem na direção em que se verifica criação de entropia, Eddington disse que *a entropia é a seta do tempo.*

Exemplo 7.3

Seja 0,409 mol de gás ideal que ocupa o volume de um litro sob a pressão de 10 bar a 25°C. O gás, em contato com um reservatório de calor a 25°C, expande a uma pressão final de 1 bar, sendo de 25°C a temperatura final. Calcular o acréscimo de entropia, lembrando que, na transformação isotérmica de um gás ideal, $\Delta U = 0$.

Para calcular ΔS, deve-se imaginar um processo reversível entre os estados inicial e final. Como o processo é isotérmico,

$$\Delta S = \frac{q_r}{T}$$

Por outro lado, na expansão isotérmica e reversível de um gás ideal,

$$q_r = -w_r = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} = 0{,}409 \times 8{,}314 \times 298 \times \ln\frac{10}{1} = 2333{,}3 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} = \frac{2333{,}3}{298} = 7{,}83 \text{ J.K}^{-1}$$

Este é o acréscimo de entropia de um gás entre os dois estados, seja reversível ou irreversível a expansão do gás. A diferença está somente na entropia criada no interior do sistema.

Em processo reversível, o gás expande em permanente equilíbrio de temperatura e de pressão com o meio externo. Então $\sigma = 0$ e, segundo a equação (7.35):

$$\Delta S = \Delta S' = 7{,}83 \text{ J.K}^{-1}$$

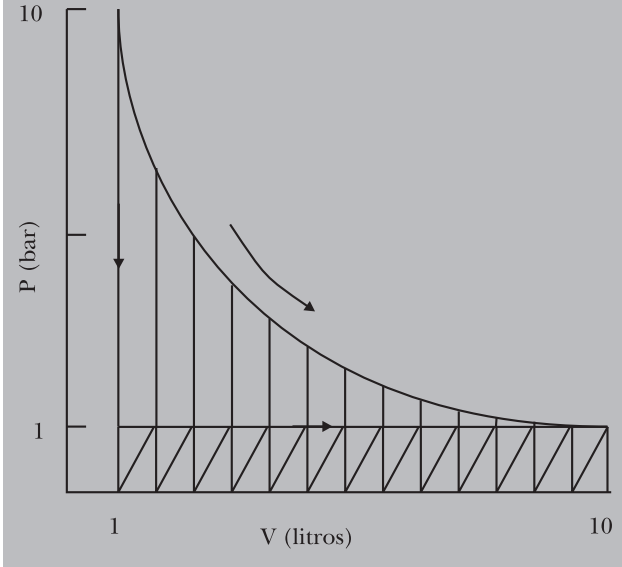


Figura 7.13 – Trabalho "perdido" e entropia criada

Entre diversos processos irreversíveis, considere-se aquele em que o gás expande sob uma pressão que, desde o início, é de 1 bar. O gás expande bruscamente, em desequilíbrio de pressão e também de temperatura que cai durante a expansão e só no final recupera o valor de 25°C. Agora $\sigma > 0$ e, segundo a equação (7.35),

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma \qquad \sigma = \Delta S - \Delta S'$$

Para calcular $\Delta S'$, considere que o trabalho realizado é muito menor nesse caso, o mesmo se verificando com o calor recebido:

$$q = -w = P_2\,(V_2 - V_1) = 1 \times 10^5\,(10 - 1) \times 10^{-3} = 900\ \text{J}$$

$$\Delta S' = \frac{q}{T} = \frac{900}{298} = 3{,}02\ \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\sigma = \Delta S - \Delta S' = 7{,}83 - 3{,}02 = 4{,}81\ \text{J.K}^{-1}$$

O "calor não compensado" igual ao "trabalho perdido" é a diferença

$$q_r - q = -(w_r - w) = T\sigma = 2333{,}3 - 900 = 1433{,}3\ \text{J}$$

representada no diagrama da Figura 7.13 pela diferença entre as duas áreas hachuradas. Essa diferença é proporcional à entropia criada e mede o grau de irreversibilidade ou de espontaneidade do processo.

7.13 – CRIAÇÃO DE ENTROPIA NOS SISTEMAS ADIABÁTICOS E NOS SISTEMAS ISOLADOS

Nos sistemas adiabáticos não há troca de calor com o meio externo ($q = 0$; $\Delta U = w$). Por isso, $\Delta S' = 0$ e, em qualquer transformação que ocorrer num sistema adiabático, ter-se-á, segundo (7.35):

$$\Delta S = \sigma$$

significando que o acréscimo de entropia de um sistema adiabático tem sua origem unicamente na entropia criada em seu interior.

Note-se que, se o processo adiabático for *reversível*, $\sigma = 0$ e $\Delta S = 0$; se for *irreversível*, $\sigma > 0$ e $\Delta S > 0$. Reunindo as duas alternativas,

$$\Delta S \geq 0 \qquad \text{(sistema adiabático)} \qquad (7.41)$$

No primeiro caso, o sistema percorre estados de igual entropia e diz-se que um processo adiabático reversível é isentrópico; no segundo caso, o sistema percorre estados de entropia crescente e diz-se que um processo adiabático irreversível não é isentrópico.

Considere-se agora um sistema *isolado*. Nesse caso, não há troca de calor nem de trabalho com o meio externo ($q = 0$; $w = 0$; $\Delta U = 0$). Aqui, como antes, $\Delta S' = 0$ e $\Delta S = \sigma$.

A diferença é que um sistema isolado não pode evoluir reversivelmente e nele só podem ocorrer transformações espontâneas (irreversíveis) acompanhadas de criação de entropia ($\sigma = 0$) até que, alcançado o equilíbrio, a entropia atingiu o valor máximo e, daí por diante, $\Delta S = 0$. A condição de *espontaneidade* e de *equilíbrio* num sistema isolado será, portanto,

$$\Delta S \geq 0 \qquad \text{(sistema isolado)} \tag{7.42}$$

Pode-se dizer, também, que a *entropia de um sistema isolado nunca diminui.*

7.14 – ENTROPIA E PROBABILIDADE

O estado termodinâmico de um sistema caracteriza-se pela constância de suas propriedades macroscópicas entre as quais se conta a energia interna.

Embora permaneça inalterada a energia interna de um sistema, num dado estado termodinâmico, a energia de cada molécula que constitui o sistema varia de instante a instante devido à permuta de energia entre as partículas. Em outras palavras, o conteúdo total de energia do sistema distribui-se entre as partículas de maneira diversa em cada momento. Diz-se, por isso, que cada estado macroscópico do sistema é constituído por um grande número de estados microscópicos que não podem ser distinguidos macroscopicamente e que se sucedem no tempo.

Um estado microscópico fica determinado quando se conhece o estado quântico de cada molécula no instante considerado, o que significa conhecer os níveis energéticos de translação, rotação, vibração e de excitação eletrônica que cada molécula ocupa no momento considerado.

Ao número de estados microscópicos, ou configurações, correspondentes a um mesmo estado macroscópico do sistema, chama-se *probabilidade termodinâmica* desse estado e representa-se por Ω.

Entropia e probabilidade termodinâmica são funções de estado, uma macroscópica e outra microscópica, que estão relacionadas por uma equação estabelecida por Boltzmann (1890), considerada como o postulado fundamental da Termodinâmica Estatística:

$$S = k \ln \Omega \tag{7.43}$$

Essa equação mostra que a entropia do sistema, num dado estado, é proporcional ao logaritmo da probabilidade termodinâmica deste mesmo estado, sendo $k = R/\overline{N}$ a constante de Boltzmann.

A relação logarítmica entre entropia e probabilidade se deve a que a entropia é uma propriedade aditiva, enquanto a probabilidade é multiplicativa.

Imaginando um sistema dividido em dois subsistemas, *A* e *B*, a entropia do sistema global será dada, evidentemente, pela soma:

$$S = S_A + S_B$$

Simultaneamente, cada uma das Ω_A configurações microscópicas do subsistema *A* pode combinar-se com cada uma das Ω_A configurações do sistema *B*, de modo que o número total de configurações do sistema global será o produto:

$$\Omega = \Omega_A \Omega_B$$

É evidente que a equação de Boltzmann (7.43) é compatível com essas duas igualdades, pois

$$S_A + S_B = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = \mathrm{k} \ln \Omega_A \Omega_B = k \ln \Omega = S$$

Considere-se, agora, um outro aspecto da equação de Boltzmann. Quando um sistema evolui entre dois estados (1 e 2), de tal forma que $S_2 > S_1$, então $\Omega_2 > \Omega_1$. Mas o aumento da probabilidade termodinâmica significa que, no segundo estado, um maior número de níveis energéticos está disponível às moléculas, possibilitando um número maior de configurações para o macroestado, o que implica aumento da "desordem" interna do sistema ao passar do primeiro ao segundo estado. Em síntese, entropia, probabilidade termodinâmica e desordem crescem de maneira interdependente.

Para apreciar esta relação, convém considerar a evolução de um sistema isolado ($q = 0$; $w = 0$) que será sempre espontânea (irreversível) e acompanhada de criação de entropia ($\Delta S = \sigma$), atingindo essa o valor máximo quando o sistema alcança o equilíbrio (7.42).

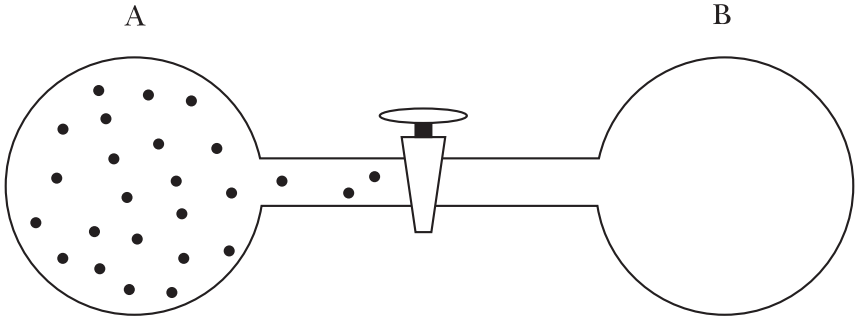


Figura 7.14 – Expansão livre de um gás ideal

Um exemplo mais simples é o da expansão livre de um gás ideal (seção 5.20), durante a qual $w = 0$, $q = 0$, $\Delta U = 0$. Abrindo a válvula de comunicação (Figura 7.14) entre o balão *A* cheio de gás e o balão *B* evacuado, o gás que ocupava o volume V_1 ou (*A*) passa a ocupar um volume V_2 ou (*A* + *B*). Segundo a Termodinâmica [equação (7.73)], o acréscimo de entropia que acompanha a expansão isotérmica de um gás ideal é

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Mas, segundo a equação (7.43), deve-se ter, simultaneamente,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

Comparando as duas equações, verifica-se que o acréscimo de volume do gás, a temperatura constante, é acompanhado de aumento da probabilidade termodinâmica ou de desordem interna no sistema. O acréscimo de volume disponível às moléculas do gás significa – segundo a Mecânica Quântica – acréscimo do número de níveis energéticos de translação, embora diminua o espaçamento entre esses níveis.

Se o gás se recolhesse espontaneamente ao balão *A*, tal processo seria acompanhado de diminuição de entropia do sistema isolado, equivalente à diminuição espontânea de probabilidade termodinâmica ou da desordem. A possibilidade de tal evento é tão pequena que se pode considerá-la nula. Mas não seria tão pequena se o gás fosse constituído por apenas cinco ou dez moléculas. Nesse caso, seria admissível que, num dado momento, todas as moléculas se encontrassem no balão *A*, estabelecendo-se assim, um desequilíbrio. A probabilidade deste evento neguentrópico é tanto maior quanto menor o número de moléculas. Por isso se diz que a Segunda Lei, afirmando que a entropia de um sistema isolado sempre aumenta, quando se transforma, é uma lei estatística e, como tal, só é válida para coleções de elevado número de partículas.

Numa segunda experiência, são colocados gases diferentes em cada um dos balões, porém, sob a mesma pressão. Abrindo a válvula de comunicação os gases difundem em direções opostas até que a pressão parcial de cada um (inferior à pressão inicial) seja a mesma em todo o volume. Trata-se, mais uma vez, de um processo espontâneo, que se realiza num sistema isolado e, como tal, é acompanhado de um aumento de entropia dado pela soma dos acréscimos de entropia de cada um dos gases.

Com a difusão, cada um dos gases tem acrescido o volume disponível às suas moléculas, o que significa um aumento de probabilidade termodinâmica ou de desordem interna. A segregação espontânea dos componentes da mistura seria um processo neguentrópico extremamente improvável, a não ser que o número de moléculas de cada espécie fosse muito pequeno. Vê-se, mais uma vez, que a Segunda Lei é uma lei estatística.

7.15 – COMBINAÇÃO DAS DUAS LEIS DA TERMODINÂMICA

A Primeira e a Segunda Leis podem ser combinadas numa única expressão analítica, tanto no caso de processos reversíveis como irreversíveis.

De acordo com a Segunda Lei,

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{7.44}$$

enquanto a Primeira Lei dá

$$dU = dq_r + dw_r = dq + dw \tag{7.45}$$

Combinando as duas equações, obtém-se:

a) processo reversível:

$$dS = \frac{dq_r}{T} = \frac{dU - dw_r}{T}$$

b) processo irreversível:

$$dS > \frac{dq}{T} = \frac{dU - dw}{T}$$

Reunindo as duas alternativas,

$$dS \geq \frac{dq}{T} = \frac{dU - dw}{T} \tag{7.46}$$

ou

$$dU \leq TdS + dw \tag{7.47}$$

valendo o sinal de igualdade para processos reversíveis (caso em que o trabalho é dw_r), enquanto o sinal de desigualdade se refere a processos irreversíveis (caso em que o trabalho é $dw < dw_r$).

No que segue, apenas os processos reversíveis serão considerados, para os quais se têm:

$$dU = TdS + dw_r \tag{7.48}$$

ou

$$dU = TdS - PdV + dw'_r \tag{7.49}$$

Mas, como $H = U + PV$, adiciona-se $d(PV)$ a ambos os membros da equação (7.49) para obter

$$dH = TdS + VdP + dw'_r \tag{7.50}$$

No caso de transformações termelásticas, as equações (7.49) e (7.50) dão, simplesmente,

$$dU = TdS - PdV \qquad (dw'_r = 0) \tag{7.51}$$

$$dH = TdS + VdP \qquad (dw'_r = 0) \tag{7.52}$$

das quais se obtém, respectivamente,

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \qquad (dw'_r = 0) \tag{7.53}$$

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} \qquad (dw'_r = 0) \tag{7.54}$$

Como V, T e P são sempre quantidades positivas, as equações anteriores mostram que a entropia de um sistema sempre aumenta quando sua energia interna (ou sua entalpia) aumenta e quando aumenta o volume, mas diminui quando a pressão aumenta.

7.16 – VARIAÇÃO DE ENTROPIA DE UM SISTEMA SIMPLES

O estado de um sistema simples fica determinado por duas variáveis apenas, e a variação de entropia pode ser expressa em função de T e V, ou em função de T e P.

1) *Variação de entropia com a temperatura e o volume*

Sendo T e V as variáveis de estado, $U(T, V)$ e

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

expressão que pode ser substituída na (7.53):

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{1}{T} PdV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \tag{7.55}$$

Desta equação, tiram-se os coeficientes:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{7.56}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{7.57}$$

pois, conforme será mostrado oportunamente,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{8.27}$$

A equação (7.55) pode, então, ser escrita sob a forma:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{7.58}$$

Portanto, a variação finita de entropia com a temperatura, num processo a volume constante, será expressa por:

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\, dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V d \ln T$$

Da mesma forma, a variação finita da entropia com o volume, permanecendo constante a temperatura, será dada por:

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha}{\beta} dV \tag{7.59}$$

pois, como foi visto na seção 1.19,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma = \frac{\alpha}{\beta}$$

2) *Variação de entropia com a temperatura e a pressão*

Sendo T e P as variáveis de estado, $H\,(T, P)$ e

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

expressão que pode ser substituída na equação (7.54) para dar:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \tag{7.60}$$

Desta equação, tiram-se os coeficientes:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{7.61}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{7.62}$$

pois, como será mostrado oportunamente,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{8.28}$$

A equação (7.60) pode, então, ser posta sob a forma:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{7.63}$$

Por isso, a variação finita de entropia com a temperatura, sob pressão constante, será expressa por:

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \tag{7.64}$$

Analogamente, se a temperatura permanecer constante,

$$\Delta S_T = -\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = -\int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \tag{7.65}$$

pois, como foi visto na seção 1.19,

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \alpha$$

Especial importância tem a equação (7.64), que permite calcular a variação de entropia de uma substância, entre duas temperaturas, permanecendo a pressão constante (geralmente 1 bar). Esta quantidade é dada pela área sob a curva que dá a variação de C_P com o logaritmo da temperatura (Figura 7.15). A integração analítica de (7.64) exige o conhecimento da função $C_P(T)$. Assim, tratando-se de um gás, tem-se para um mol:

$$\overline{C}_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \tag{5.69}$$

seguindo-se

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{C}_P}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\alpha}{T} + \beta + \gamma T\right) dT \tag{7.66}$$

$$\Delta S_P = \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \beta (T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\gamma (T_2^2 - T_1^2) \tag{7.67}$$

Tratando-se de um sólido cuja capacidade térmica molar varia com a temperatura segundo:

$$\overline{C}_P = a + bT - cT^{-2} \tag{5.71}$$

tem-se

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{C}_P}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b - cT^{-3} \right) dT \tag{7.68}$$

$$\Delta S_P = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} c(T_2^{-2} - T_1^{-2}) \tag{7.69}$$

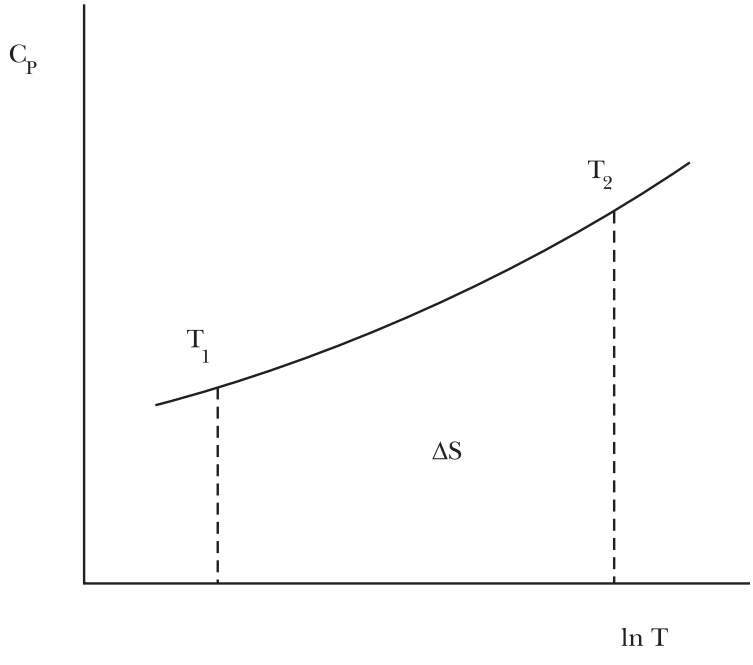


Figura 7.15 – Área representativa do acréscimo de entropia entre duas temperaturas a pressão constante

Todavia, se o intervalo de temperatura for pequeno, ou se for usada uma capacidade térmica média entre as temperaturas consideradas, a integração da equação (7.64) se reduz, simplesmente, a

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \langle C_P \rangle d \ln T = \langle C_P \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{7.70}$$

ou, também

$$\Delta S_P = n \langle \overline{C}_P \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{7.71}$$

Exemplo 7.4

Um mol de H_2 (*g*) é aquecido sob pressão constante de 1 bar de 25°C a 200°C. Calcular o acréscimo de entropia do gás:

a) considerando a variação de $\overline{C}_P$ com a temperatura; b) admitindo para $\overline{C}_P$ um valor médio igual a 30 J.mol^{-1}K^{-1} no intervalo de temperatura considerado.

a) A Tabela 5.3 dá para o H_2:

$$\overline{C}_P = 29{,}07 - 0{,}837 \text{ x } 10^{-3}T + 2{,}01 \text{ x } 10^{-6}T^2 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

e, segundo a equação (7.67), deve-se ter:

$$\Delta S = 29{,}07 \times \ln\frac{473}{298} - 0{,}837 \times 10^{-3}(473 - 298) + \frac{1}{2} \times 2{,}01 \times 10^{-6}(473^2 - 298^2)$$

$$\Delta S = 13{,}43 - 0{,}146 + 0{,}136 = 13{,}420 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

b) Usa-se simplesmente a equação (7.71), que dá:

$$\Delta S = 1 \times 30 \times \ln\frac{473}{298} = 1 \times 30 \times 0{,}462 = 13{,}860 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Exemplo 7.5

Um mol de CaO (*s*) é aquecido sob pressão constante de 27°C a 527°C. Calcular o acréscimo de entropia do sólido.

Da Tabela 5.4, tira-se para o CaO (*s*)

$$\overline{C}_P = 41{,}8 + 20{,}25 \times 10^{-3}T - \frac{1}{2} \times 0{,}452 \times 10^{-6}T^{-2} \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Substituindo convenientemente na equação (7.69),

$$\Delta S = 41{,}8 \times \ln\frac{800}{300} + 20{,}25 \times 10^{-3}(800 - 300) + \frac{1}{2} \times 0{,}452 \times 10^{6}[(800)^{-2} - (300)^{-2}]$$

$$\Delta S = 41{,}0 + 10{,}125 - 2{,}158 = 48{,}96 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Este é o acréscimo de entropia do sólido entre as duas temperaturas, quer o aquecimento se faça reversivelmente (em equilíbrio) ou irreversivelmente (em desequilíbrio). A diferença, como a equação (7.35) mostra, está em que, no primeiro caso, o acréscimo ΔS é suprido inteiramente pelas quantidades reduzidas de calor recebidas do meio externo, o que não acontece no segundo caso em que, devido à entropia gerada no interior do sistema pela irreversibilidade do processo, as quantidades de calor suprem apenas uma parte de ΔS.

Em um processo *reversível*, o sólido é aquecido em contato com uma fonte cuja temperatura sobe gradualmente de 27°C a 527°C, garantindo o permanente equilíbrio entre sistema e meio externo. Então $\sigma = 0$ e, segundo a equação (7.35)

$$\Delta S = \Delta S' = 48{,}96\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Considerando um processo *irreversível*, em que o sólido seja aquecido, desde o início, num forno cuja temperatura é constante e igual a 527°C, nesse caso $\sigma > 0$ e, segundo a equação (7.35),

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma \qquad \sigma = \Delta S - \Delta S'$$

A entropia recebida será, nesse caso,

$$\Delta S' = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

onde $q = \Delta H$ é o calor recebido, sob pressão constante, na temperatura T do forno

Mas, para calcular ΔH, lembre-se que:

$$\Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{5.73}$$

Como C_P é dado, a equação (5.75) fornece

$$\Delta H = 41{,}8(800 - 300) + \frac{1}{2} \times 20{,}25 \times 10^{-3}[(800)^2 - (300)^2] + 0{,}452 \times 10^6[(800)^{-1} - (300)^{-1}]$$

$$\Delta H = 20900 + 5569 - 942 = 25527\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\Delta S' = \frac{\Delta H}{T} = \frac{25527}{800} = 31{,}91\ \ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma = 31{,}91 + 17{,}05 = 48{,}96\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

7.17 – VARIAÇÃO DA ENTROPIA DE UM GÁS IDEAL

Gases ideais são sistemas simples, mas para eles as equações deduzidas na seção 7.16 tornam-se ainda mais simples por duas razões. Em primeiro lugar, admite-se que as capacidades térmicas C_P e C_V são independentes da temperatura. Em segundo lugar, da equação de estado $PV = nRT$ obtém-se:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

1) *Variação de entropia com a temperatura e com o volume*

Tratando-se de um gás ideal, a equação (7.58) dá

$$dS = n\overline{C}_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \tag{7.72}$$

e a variação de entropia correspondente a uma variação finita de temperatura e de volume será

$$\Delta S = n\overline{C}_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{7.73}$$

2) *Variação de entropia com a temperatura e a pressão*

A equação (7.63) aplicada a um gás ideal dá, por sua vez,

$$dS = n\overline{C}_P \frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P} \tag{7.74}$$

$$\Delta S = n\overline{C}_P \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{7.75}$$

Observe-se que as duas parcelas que constituem as equações (7.72) e (7.75) são quantidades reduzidas de calor recebidas reversivelmente do meio externo. A primeira corresponde ao calor recebido por efeito de uma elevação de temperatura; a segunda diz respeito ao calor recebido isotermicamente e convertido em trabalho de expansão.

Conforme as condições restritivas impostas ao gás ideal, tem-se sucessivamente:

a) transformação isotérmica: $\Delta S_T = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{P_1}{P_2}$

b) transformação isométrica: $\Delta S_V = n\overline{C}_V \ln\frac{T_2}{T_1}$

c) transformação isobárica: $\Delta S_P = n\overline{C}_P \ln\frac{T_2}{T_1}$

d) transformação adiabática: $(q_r = 0; \Delta S = 0)$

A propósito desta última, é preciso lembrar que toda a transformação adiabática e *reversível* é isentrópica, pois não havendo troca de calor ($\Delta S' = 0$) e sendo o processo reversível ($\sigma = 0$), resulta em $\Delta S = 0$. Como conseqüência, as equações (7.73) e (7.75) se anulam. Assim, (7.73) dá:

$$\Delta S = n\overline{C}_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 0 \tag{7.76}$$

Sucede que em expansão *adiabática* se têm: $V_2 > V_1$ e $T_2 < T_1$ de modo que o acréscimo de entropia produzido pelo aumento de volume é exatamente neutralizado pela diminuição de entropia proveniente da queda de temperatura. Em outras palavras, as duas parcelas da equação (7.76) são iguais, porém de sinais opostos quando se trata de expansão adiabática *reversível*.

Este resultado está implícito na equação de Poisson referente à transformação adiabática e reversível de um gás ideal:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (5.115)$$

Considerando que $\gamma = C_P/C_V$ e que $C_P - C_V = nR$ é fácil mostrar que a equação de Poisson leva ao resultado (7.76).

Muito diversa é a situação no caso em que a expansão adiabática é *irreversível* porque embora $\Delta S' = 0$, tem-se $\sigma > 0$, resultando $\Delta S > 0$. Comparando os dois processos, parte-se do mesmo estado inicial (V_1, T_1) e chega-se ao mesmo volume final V_2, mas a temperatura no final do processo irreversível (T_2') é diferente de T_2. É que na expansão irreversível o trabalho produzido é menor, resultando uma menor queda de temperatura ($T_2' > T_2$). Por isso, a equação (7.76) dá um resultado positivo ($\Delta S > 0$).

Exemplo 7.6

Um mol de gás ideal diatômico ($C_V = 21$ J.mol^{-1}K^{-1}) é aquecido de 25°C a 100°C sob pressão constante e comprimido isotermicamente de 1 bar a 3 bar. Calcular o acréscimo de entropia do gás.

Aplicando a equação (7.75),

$$\Delta S = 1 \times 29{,}3 \times \ln\frac{373}{298} - 1 \times 8{,}314 \times \ln\frac{3}{1} = -2{,}56 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Este resultado é a variação de entropia do gás entre os dois estados considerados, quer seja reversível ou irreversível o processo. A diferença entre os dois casos está somente na entropia criada no interior do sistema.

Em processos *reversíveis*, o sistema evolui em permanente equilíbrio de temperatura e pressão com o meio externo. Então $\sigma = 0$ e, segundo a equação (7.35),

$$\Delta S = \Delta S' = -2{,}56 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Considerando o processo irreversível, em que o gás recebe calor de uma fonte na temperatura constante de 100°C e é comprimido sob uma pressão constante de 3 bar, $\sigma > 0$, e segundo a equação (7.35),

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma \qquad \sigma = \Delta S - \Delta S'$$

A entropia recebida será:

$$\Delta S' = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{n\bar{C}_P(T_2 - T_1)}{T} + \frac{P_2(V_2 - V_1)}{T}$$

Note-se que a primeira parcela corresponde à quantidade reduzida de calor recebida pelo gás durante o aquecimento, enquanto a segunda parcela diz respeito à quantidade reduzida de calor cedida pelo gás ao meio externo como resultado da compressão isotérmica. Os volumes V_1 e V_2 são calculados utilizando a equação de estado dos gases ideais, como segue:

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 373}{1 \times 10^5} = 3{,}10 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 373}{3 \times 10^5} = 1{,}03 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

$$\Delta S' = \frac{1 \times 29{,}3 \times (373 - 298)}{373} + \frac{3 \times 10^5 (1{,}03 \times 10^{-2} - 3{,}10 \times 10^{-2})}{373} = -10{,}76\ \ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma = -10{,}76 + 8{,}20 = -2{,}56\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Exemplo 7.7

Um mol de gás ideal diatômico, na temperatura de 25°C e sob a pressão de 10 bar, expande adiabaticamente à pressão final de 1 bar. Calcular o acréscimo de entropia em expansão reversível e em expansão irreversível.

Este exemplo já foi considerado na seção 5.26, a qual remetemos o leitor para o cálculo da temperatura final que é diferente em cada caso, embora a pressão final seja a mesma.

Na expansão adiabática e reversível, $\Delta S = 0$, como se mostra a seguir. A temperatura final é dada, nesse caso, pela equação de Poisson (5.116):

$$T_2 = 298\left(\frac{1}{10}\right)^{8{,}4/29{,}3} = 154\ \ \text{K}$$

Aplicando a equação (7.75)

$$\Delta S = 1 \times 29{,}3 \times \ln\frac{154}{298} - 1 \times 8{,}4 \times \ln\frac{1}{10} = 0$$

Na expansão adiabática e irreversível, $\Delta S > 0$. De fato, supondo que a pressão caia bruscamente de 10 bar para 1 bar, como foi visto na seção 5.26, a temperatura final será:

$$T_2' = 221{,}3 \text{ K}$$

Aplicando mais uma vez a equação (7.75):

$$\Delta S = 1 \times 29{,}3 \times \ln \frac{221{,}3}{298} - 1 \times 8{,}4 \times \ln \frac{1}{10} = 10{,}62 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

7.18 – EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ESTADO

As equações (7.51) e (7.52) reúnem as duas Leis da Termodinâmica e delas se obtêm as chamadas equações termodinâmicas de estado.

Da Primeira Lei:

$$dU = TdS - PdV \qquad (dw' = 0) \tag{7.51}$$

obtém-se, para um sistema mantido a temperatura constante,

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Mas, por outro lado,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{8.27}$$

e, como conseqüência,

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{7.77}$$

Analogamente, da Segunda Lei:

$$dH = TdS + VdP \qquad (dw' = 0) \tag{7.52}$$

obtém-se, para um sistema mantido a temperatura constante,

$$V = -T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Entretanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{8.28}$$

e, como conseqüência,

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{7.78}$$

As equações (7.77) e (7.78) são as equações termodinâmicas de estado, válidas para qualquer sistema simples. Mas, se este for um gás ideal, deve-se ter presente que $PV = nRT$ e

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V} = P \qquad\qquad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRT}{P} = V$$

Substituindo nas equações (7.77) e (7.78), resulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad\qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

Embora já se tivesse obtido tais resultados por via experimental (seção 5.20), eles surgem aqui como necessidade termodinâmica.

7.19 – DIFERENÇA ENTRE C_P E C_V

Já foi demonstrado na seção 5.19 que a diferença entre as capacidades térmicas a pressão constante e a volume constante, de um sistema simples, é dada pela equação:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.92}$$

Introduzindo, nesta relação, a equação termodinâmica de estado (7.77), resulta que:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{7.79}$$

Esta assume uma forma mais útil se nela forem introduzidos os coeficientes térmicos de um sistema simples definidos na seção 1.19, quando foi visto que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma = \frac{\alpha}{\beta} \qquad\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} TV \tag{7.80}$$

No caso dos gases ideais, $\alpha = 1/T$ e $\beta = 1/P$, resultando:

$$C_P - C_V = \frac{PV}{T} = nR$$

Exemplo 7.8

Calcular a diferença $\overline{C}_P - \overline{C}_V$ para o cobre, a 25°C, sabendo que, nessa temperatura, $\alpha = 49{,}2 \times 10^{-6}\ K^{-1}$, $\beta = 7{,}75 \times 10^{-12}\ Pa^{-1}$ e a densidade é 8930 kg.m^{-3}.

O volume de um mol de cobre, expresso em m^3, é

$$\overline{V} = \frac{\overline{M}}{\rho} = \frac{63{,}57 \times 10^{-3}}{8930} = 7{,}12 \times 10^{-6}\ m^3.mol^{-1}$$

Substituindo esses dados na equação (7.80):

$$C_P - C_V = \frac{(49{,}2 \times 10^{-6})^2 \times 298{,}15 \times 7{,}12 \times 10^{-6}}{7{,}75 \times 10^{-12}}$$

$$C_P - C_V = 0{,}663\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

7.20 – ENTROPIA DE MUDANÇA DE FASE

Entropia de mudança de fase é, como o nome indica, uma grandeza de mudança de fase, tal como foi definida na seção 1.25. Tratando-se de uma substância pura, a entropia de mudança de fase pode ser considerada como o acréscimo de entropia que acompanha a transferência de um mol de substância de uma a outra fase em equilíbrio, a *temperatura e pressão constantes*. Tem-se, pois,

$$\Delta S = \overline{S}^{(2)} - \overline{S}^{(1)} \tag{7.81}$$

notando-se que o processo é:

a) reversível, porque ocorre em equilíbrio ($\sigma = 0$);

b) isotérmico e isobárico;

c) termelástico ($w' = 0$).

Tratando-se de um processo reversível e isotérmico, tem-se:

$$\Delta S = \Delta S' = \frac{q_r}{T}$$

Mas, por outro lado, em todo o processo isobárico que não produz trabalho útil, o calor recebido é igual ao acréscimo de entalpia do sistema. Por isso, na mudança de fase,

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} \tag{7.82}$$

Vê-se, pois, que a entropia de mudança de fase está relacionada com a entalpia de mudança de fase (ΔH_f, ΔH_v, ΔH_s, ΔH_t) definida na seção 6.8.

Tomando como exemplo a fusão de um mol de água a 0°C e pressão de 1 atm:

$$H_2O\ (s) = H_2O\ (l) \qquad\qquad \Delta H_{273} = 6017\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{6017}{273} = 22{,}04\ \ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Este acréscimo de entropia que acompanha a fusão é a expressão do aumento da probabilidade termodinâmica ou da desordem que acompanha a transferência da substância da fase em que as moléculas ocupam posições ordenadas (cristal) a um estado de maior energia (líquido) em que as moléculas se movimentam mais livremente e têm à sua disposição maior número de níveis energéticos.

Um segundo exemplo é a vaporização de um mol de água a 25°C, sob a própria pressão de vapor, que é de 0,0313 atm:

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (g,\ 0{,}0113\ \text{atm}) \qquad\qquad \Delta H_{298} = 43990\ \text{J.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{43990}{298} = 147{,}62\ \ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Comparando a entropia de vaporização a 25°C com a entropia de fusão a 0°C, vê-se que a primeira quantidade é muito superior. Esse resultado indica que a vaporização produz maior aumento da desordem ou da probabilidade termodinâmica que a fusão.

É claro que a mudança de fase pode verificar-se irreversivelmente. Se a fusão da água for conduzida em contato com uma fonte de calor cuja temperatura constante seja de 25°C, a entropia de fusão será a mesma, mas uma parte se constitui agora de entropia criada no interior do sistema.

$$\Delta S' = \frac{6017}{298} = 20{,}19 \ \ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma = 20{,}19 + 1{,}85 = 22{,}04\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

7.21 – ENTROPIA DE MISTURA

Entropia de mistura é uma das grandezas de mistura já definidas na seção 1.24. Ela pode ser considerada como o acréscimo de entropia que acompanha a formação de uma solução, a partir dos componentes puros, *a temperatura e pressão constantes.*

No processo de mistura, cada componente sofre uma diluição e, portanto, um aumento de desordem e de entropia, embora a energia permaneça constante. Tem-se:

$$\Delta S = S\ (\text{solução}) - S\ (\text{componentes puros})$$

$$\Delta S = \sum_i n_i \widetilde{S}_i - \sum_i n_i \overline{S}_i$$

$$\Delta S = \sum_i n_i (\widetilde{S}_i - \overline{S}_i)$$

$$\Delta S = \sum_i n_i \Delta \overline{S}_i \tag{7.83}$$

Considere-se, como exemplo mais simples, a mistura de dois gases ideais. A equação (7.83), referente a dois componentes, dá:

$$\Delta S = n_1 \Delta \overline{S}_1 + n_2 \Delta \overline{S}_2 \tag{7.84}$$

Ocupando separadamente os volumes V_1 e V_2, sob a mesma pressão P e temperatura T, os gases passam a ocupar, no estado final, o volume da mistura $V = V_1 + V_2$, sob a mesma pressão P e temperatura T. O acréscimo de entropia de cada um deles pode ser expresso pela equação (7.73) ou por (7.75), notando-se, todavia, que o processo é *isotérmico*. Somando os acréscimos de entropia dos dois gases, tem-se a entropia da mistura:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} \tag{7.85}$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln \frac{P_1}{P} - n_2 R \ln \frac{P_2}{P} \tag{7.86}$$

Note-se que o volume final de cada um dos gases é o volume V da mistura, enquanto as pressões finais de cada um são as respectivas pressões parciais, P_1 e P_2, na mistura.

Estas equações são idênticas. As Leis de Amagat (2.32) e de Dalton (2.29) nos dão, respectivamente,

$$V_1 = x_1 V \qquad V_2 = x_2 V$$

$$P_1 = x_1 P \qquad P_2 = x_2 P$$

expressões que podem ser substituídas nas equações (7.85) e (7.86), para dar

$$\Delta S = - n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 \tag{7.87}$$

Vê-se que ΔS será sempre positivo porque x_1 e x_2 são inferiores à unidade. Além disso, ΔS não depende da natureza dos gases ideais misturados mas tão-somente de suas frações molares. No entanto, se os gases forem idênticos, não haverá entropia de mistura porque, sendo indistintas suas moléculas, $x_1 = x_2 = 1$ e $\Delta S = 0$.

A entropia de mistura ΔS só depende, evidentemente, dos estados inicial e final, seja reversível ou irreversível o processo. A diferença entre os dois casos está somente na entropia criada no interior do sistema, pois $\Delta S = \Delta S' + \sigma$.

Pode-se imaginar um processo em que os dois gases ideais se misturam isotérmica e reversivelmente através de membranas semipermeáveis (Figura 7.16) produzindo um trabalho $- w_r$ igual ao calor q_r recebido do meio externo ($\Delta U = 0$). Nesse caso, $\Delta S = \Delta S' = q_r/T$ e $\sigma = 0$. Trata-se de um processo em equilíbrio cuja espontaneidade é nula.

A mistura direta dos gases como a que resulta perfurando ou removendo a parede que separa os dois gases (Figura 7.16) é sempre espontânea ou irreversível. A espontaneidade do processo é medida pela entropia criada no interior do sistema. Como não se produz trabalho, nenhum calor é recebido e, como antes, $\Delta U = 0$. Nesse caso, $\Delta S' = 0$ e $\Delta S = \sigma$. O acréscimo de entropia do sistema é constituído inteiramente pela entropia criada e, como tal, mede a espontaneidade do processo.

A equação (7.87) pode ser generalizada para um número qualquer de gases ideais:

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i \tag{7.88}$$

A entropia de mistura por mol de solução formada é um valor médio que se obtém dividindo a equação (7.88) por $\sum_i n_i$:

$$\left\langle \Delta \bar{S} \right\rangle = -R \sum_i x_i \ln x_i \tag{7.89}$$

Embora as equações tenham sido estabelecidas para misturas de gases ideais, elas são válidas para qualquer solução ideal líquida ou sólida.

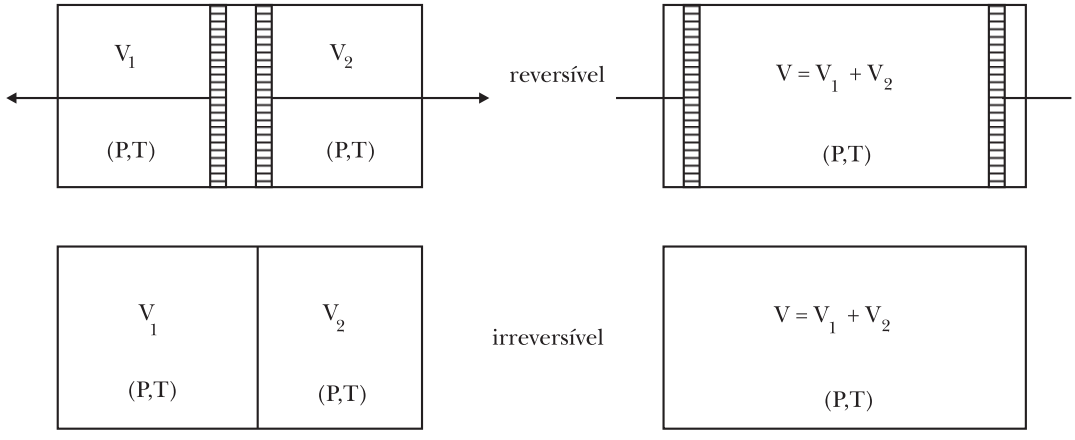


Figura 7.16 – Mistura reversível e irreversível de dois gases ideais

Exemplo 7.9

Pergunta-se qual é o acréscimo de entropia por mol que acompanha a formação de uma mistura cuja composição em volume é 79% de nitrogênio, 20% de oxigênio e 1% de argônio, a temperatura e pressão constantes, admitindo-se comportamento ideal dos gases.

O resultado não depende da natureza dos gases ideais, mas unicamente de suas frações molares. Aplicando a equação (7.89),

$$\Delta S = -R(0{,}79 \text{ x } \ln 0{,}79 + 0{,}20 \text{ x } \ln 0{,}20 + 0{,}01 \text{ x } \ln 0{,}01)$$

$$\Delta S = -8{,}314 \text{ x } (-0{,}186 - 0{,}322 - 0{,}046) = 4{,}61 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Quando as substâncias que se misturam encontram-se a temperaturas e pressões distintas, o processo de mistura não é isotérmico nem isobárico. Nesses casos, a variação de entropia inclui, além do efeito da mistura propriamente dita, os efeitos de variação de temperatura e de pressão.

Nos exemplos que seguem, são considerados os processos de mistura em recipientes *adiabáticos*. Nesses casos $\Delta S' = 0$ e $\Delta S = \sigma$. O acréscimo de entropia do sistema mede a espontaneidade do processo.

Exemplo 7.10

Cem gramas de água a 100°C são adicionados a 50 gramas de água a 25°C, sob pressão constante, em recipiente adiabático. Admite-se que o calor específico da água seja independente da temperatura e igual a 4,184 $\text{kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Calcular a temperatura final e a entropia criada no processo.

Calcula-se a temperatura final lembrando que, em recinto adiabático, o calor cedido pela parte quente é igual ao recebido pela parte fria:

$$0{,}1 \text{ x } (100 - t) = 0{,}05 \text{ x } (t - 25)$$

$$t = 75\ ^\circ\text{C} = 348\ \text{K}$$

Entropia de aquecimento de 50 g de água de 25°C a 75°C:

$$\Delta S_1 = M\langle C_P\rangle \ln\frac{T_2}{T_1} = 0{,}05 \times 4184 \times \ln\frac{348}{298} = 32{,}45\ \text{J.K}^{-1}$$

Entropia de esfriamento de 100°C a 75°C:

$$\Delta S_1 = M\langle C_P\rangle \ln\frac{T_2}{T_1} = 0{,}1 \times 4184 \times \ln\frac{348}{373} = -29{,}03\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 3{,}42\ \text{J.K}^{-1}$$

Exemplo 7.11

Dois recipientes de paredes adiabáticas e volumes diferentes podem ser postos em comunicação por meio de uma válvula inicialmente fechada. Cada um dos recipientes contém um mol de gás ideal na temperatura de 25°C, mas, enquanto a pressão no primeiro é de 1,0 bar, no segundo é de 2,0 bar. Abrindo a válvula, o sistema atinge o equilíbrio. Determinar a entropia criada no processo quando os gases são idênticos e quando são diferentes.

1) *Gases idênticos*

$$P_1V_1 = n_1RT \qquad P_2V_2 = n_2RT \qquad P(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$$

$$P = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V_1 + V_2} = \frac{(n_1 + n_2)P_1P_2}{n_1P_2 + n_2P_1}$$

Mas $n_1 = n_2 = 1$ e, por isso:

$$P = \frac{2P_1P_2}{P_1 + P_2} = \frac{4}{3}\ \text{bar}$$

A variação de entropia de cada um dos gases idênticos será:

$$\Delta S_1 = -nR\ln\frac{P}{P_1} = -1 \times 8{,}314 \times \ln\frac{4/3}{1} = -2{,}392\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -nR\ln\frac{P}{P_2} = -1\times 8{,}314\times\ln\frac{4/3}{2} = 3{,}371\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0{,}979\ \text{J.K}^{-1}$$

2) *Gases diferentes*

A pressão final de cada um dos gases é a sua própria pressão parcial na mistura resultante. Representando as pressões parciais por p_1 e p_2 (diferentes de P_1 e P_2), tem-se:

$$p_1 = x_1P = 0{,}5 \text{ x } 4/3 = 2/3 \text{ bar} \qquad p_2 = x_2P = 0{,}5 \text{ x } 4/3 = 2/3 \text{ bar}$$

$$\Delta S_1 = -nR\ln\frac{p_1}{P_1} = -1\times 8{,}314\times\ln\frac{2/3}{1} = 3{,}371\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -nR\ln\frac{p_2}{P_2} = -1\times 8{,}314\times\ln\frac{2/3}{2} = 9{,}134\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 12{,}505\ \text{J.K}^{-1}$$

Como se vê, a entropia criada neste segundo processo é quase treze vezes maior que no primeiro, pois, enquanto no primeiro se tem apenas a variação de pressão de um mesmo gás, no segundo adiciona-se o efeito da mistura de gases diferentes.

Exemplo 7.12

Dois recipientes de paredes adiabáticas, como no caso anterior, contêm cada qual um mol de gás ideal na mesma pressão de 1 bar, mas, enquanto a temperatura no primeiro recipiente é de 27°C, no segundo é de 327°C. Abrindo a válvula, o sistema atinge o equilíbrio. Determinar a entropia criada no processo quando os gases são idênticos e quando são diferentes supondo que, em ambos os casos, $\overline{C}_P = 21\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

1) *Gases idênticos*

Havendo 1 mol de cada gás e suas capacidades térmicas sendo as mesmas, a temperatura final será a média das temperaturas iniciais:

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{27 + 327}{2} = 177\ ^{\circ}\text{C} \qquad T = 177 + 273 = 450\ \text{K}$$

A variação de entropia de cada um dos gases idênticos será

$$\Delta S_1 = n\overline{C}_P\ln\frac{T}{T_1} = 1\times 21\times\ln\frac{450}{300} = 8{,}515\ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n\overline{C}_P \ln\frac{T}{T_2} = 1 \times 21 \times \ln\frac{450}{600} = -6{,}041 \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2{,}474 \ \text{J.K}^{-1}$$

2) *Gases diferentes*

Embora sejam distintos os gases misturados, $\overline{C}_P$ é o mesmo para ambos e a temperatura final é 450 K, como no processo anterior. Todavia, a pressão final de cada gás é agora a sua pressão parcial na mistura. As pressões parciais são respectivamente

$$p_1 = x_1 P = 0{,}5 \text{ x } 1 = 0{,}5 \text{ bar} \qquad p_2 = x_2 P = 0{,}5 \text{ x } 1 = 0{,}5 \text{ bar}$$

O acréscimo de entropia de cada um dos gases será, portanto, o resultado simultâneo de uma variação de temperatura e de pressão.

$$\Delta S_1 = 1 \times 21 \times \ln\frac{450}{300} - 1 \times 8{,}314 \times \ln\frac{0{,}5}{1} = 14{,}278 \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 1 \times 21 \times \ln\frac{450}{600} - 1 \times 8{,}314 \times \ln\frac{0{,}5}{1} = -0{,}278 \ \text{J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 14{,}000 \ \text{J.K}^{-1}$$

Aqui também a entropia criada é maior que no primeiro processo porque ao efeito da variação de temperaturas adiciona-se o efeito de mistura entre gases diferentes.

7.22 – ENTROPIA DE REAÇÃO

Entropia de reação é uma das grandezas de reação genericamente definidas na seção 1.26.

Seja um sistema fechado constituído pelas substâncias *A, B,..., L, M,...*, capazes de reagir quimicamente entre si de acordo com a equação estequiométrica:

$$aA + bB + ... = lL + mM + ...$$

A taxa de variação da entropia do sistema com o avanço da reação, a temperatura e pressão constantes, em torno de um dado avanço λ da reação, é expressa por:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{S}_i = \Delta S \qquad (7.90)$$

onde são positivos os coeficientes ν_i dos produtos e negativos os dos reagentes para um avanço $\lambda > 0$.

A quantidade

$$\Delta S = \sum_i \nu_i \tilde{S}_i \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \tilde{S}_i \text{ (reagentes)} \tag{7.91}$$

ou

$$\Delta S = (l\tilde{S}_L + m\tilde{S}_M + \ldots) - (a\tilde{S}_A + b\tilde{S}_B + \ldots) \tag{7.92}$$

é a entropia de reação. Como se vê, a entropia de reação é uma diferença de entropia entre produtos e reagentes, por unidade de reação, num sistema a *temperatura, pressão e composição constante*, determinada esta última pelo avanço λ considerado. É evidente que ΔS varia à medida que a reação progride em direção ao equilíbrio, porque as entropias molares parciais $\tilde{S}_i$ dos componentes vão se alterando com a mudança da composição do sistema, ou, dito de outra forma, ΔS é função de λ.

Todavia, em torno de um dado λ, a entropia de reação ΔS é a mesma, quer a reação seja conduzida reversível ou irreversivelmente. A diferença entre os dois casos está somente na entropia criada no interior do sistema, pois $\Delta S = \Delta S' + \sigma$.

Se fosse possível conduzir uma reação química *reversivelmente* (em equilíbrio) ter-se-ia:

$$\Delta S = \Delta S' = \frac{q_r}{T} \qquad (\sigma = 0) \tag{7.93}$$

A espontaneidade da reação seria nula, nesse caso, mas a medida do calor recebido, q_r, permitiria calcular ΔS.

Todavia, só num reator especial, denominado célula galvânica, pode uma reação química ser conduzida reversivelmente. Nesse dispositivo, as substâncias não reagem diretamente, mas por intermédio de elétrons cujo fluxo pode ser controlado opondo-se à força eletromotriz, E, da célula uma força contra-eletromotriz $\dot{E} = E \pm dE$. Nessas condições, a célula produz trabalho elétrico ($w_r' = -nFE$) e aparentemente seria possível medir q_r fazendo a célula funcionar de maneira quase estática no interior de um calorímetro. Tal medida é impraticável devido à extrema lentidão do processo.

Isso significa que não se podem determinar as entropias de reação por meios calorimétricos como se procede como as entalpias de reação. Pela mesma razão, não se podem determinar as entropias de formação dos compostos a partir dos seus elementos constituintes, da mesma forma como se determinam as entalpias de formação.

O problema se resolveu graças à Terceira Lei da Termodinâmica que permitiu o cálculo das entropias *absolutas* das substâncias, como será visto na seção 7.23.

A reação direta, tal como ocorre nos reatores comuns, é um processo *irreversível* (em desequilíbrio) em que não se produz trabalho útil ($w_r' = 0$). Nessas condições $q = \Delta H$ e tem-se:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \sigma \qquad (\sigma > 0) \tag{7.94}$$

onde σ mede a espontaneidade com que a reação evolui em busca do equilíbrio.

Embora ΔS seja o mesmo que num processo reversível, ele fica constituído em parte pela entropia criada (σ) e em parte pela entropia recebida $\Delta S' = \Delta S / T$.

Seria, portanto, um grande equívoco pensar que a entropia de reação pudesse ser medida por $\Delta H / T$, como sucede numa mudança de fase. Embora ambos os processos possam ser conduzidos em equilíbrio térmico e mecânico com o meio externo (T e P constantes), só a mudança de fase é um processo reversível nessas condições, de sorte que $q_r = \Delta H$.

Mas a irreversibilidade de uma reação química tem a sua origem num desequilíbrio químico. Trata-se, pois de uma irreversibilidade *interna*, observada sempre que a composição do sistema não satisfaz à constante do equilíbrio químico.

A entropia criada por unidade de reação mede, num dado λ, a espontaneidade ou a tendência da reação avançar em direção ao equilíbrio. Essa tendência vai se reduzindo (e o mesmo acontece com σ) à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio até que, por fim, $\sigma = 0$ e $\Delta S = \Delta H / T$.

Convém lembrar que tanto ΔS como $\Delta H/T$ são acréscimos que podem assumir valores positivos ou negativos. Contudo, σ nunca será negativo em reações espontâneas. Um valor negativo para a entropia criada indica que a reação não pode avançar no sentido direto nas condições de temperatura, pressão e composição consideradas. Nesse caso, é a reação inversa que é espontânea, isto é, a reação só pode progredir na direção produtos $\rightarrow$ reagentes em busca do equilíbrio, pois nessa direção $\sigma > 0$.

7.23 – A TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA. ENTROPIAS ABSOLUTAS

Trabalhos de natureza especulativa e experimental realizados por Lewis (1899), Richards (1902) e Nernst (1906) levaram Planck (1912) a formular o seguinte postulado que pode ser considerado como a Terceira Lei da Termodinâmica: *cada substância possui uma entropia finita e positiva, que se anula na temperatura do zero absoluto, sempre que a substância rigorosamente pura assumir a estrutura de um cristal perfeito.*

Quando se subtrai energia de uma substância, sua temperatura e sua entropia diminuem. Isso significa que diminui também o grau de desordem interna do sistema. Ao se solidificarem, sob a forma de um cristal perfeito ou ideal, as partículas constituintes da substância ocupam posições invariáveis num retículo que repete, em todas as três direções do espaço, o mesmo modelo ou célula elementar. Além disso, no zero absoluto, todas as partículas possuem a mesma energia e esta é a menor possível. Nessas condições, o grau de ordenação das partículas é o máximo e um único microestado constitui o estado termodinâmico do sistema. Por isso, no zero absoluto,

$$\Omega = 1 \qquad S_0 = k \ln \Omega = 0$$

Compreende-se que não será nula a entropia de uma solução sólida na temperatura do zero absoluto. Assim, para uma solução ideal formada por quantidades equimoleculares de duas substâncias distintas, a equação (7.89) dá uma entropia de mistura de 5,76 $J.mol^{-1}K^{-1}$. Qualquer impureza dispersa num sólido puro confere-lhe uma entropia adicional e o mesmo se pode dizer de qualquer imperfeição na estrutura do cristal.

Assim, verificou-se que o monóxido de carbono a 0 K possui uma entropia residual de 4,6 $J.mol^{-1}K^{-1}$ porque certas moléculas estão orientadas segundo CO e outras segundo OC. A água sólida a 0 K possui também uma entropia residual devido à distribuição errática das ligações hidrogênicas. Substâncias vítreas ou amorfas possuem uma estrutura desordenada como a dos líquidos e, por isso, sua entropia não se anula no zero absoluto.

Embora a Terceira Lei da Termodinâmica não introduza nenhuma nova função termodinâmica, a sua importância está em que ela permite determinar as entropias *absolutas* das substâncias por meio de medidas puramente calorimétricas.

O acréscimo de entropia que sofre uma substância pura desde o estado cristalino a 0 K até o estado em que se encontra a uma temperatura T, mantida constante e pressão de 1 bar, é a própria entropia absoluta da substância neste último estado: isto é, o acréscimo $\Delta S = S_r - S_0$ é igual a S_r por ser $S_0 = 0$. A equação (7.28) dá, para um processo isobárico:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{dq_r}{T} \qquad\qquad S_T = \int_0^T \frac{dq_r}{T} \tag{7.95}$$

A entropia absoluta, S^0, de uma substância pura no seu estado-padrão (1 bar, 25°C) será dada pela soma dos acréscimos sucessivos de entropia, contados desde o zero absoluto, uns correspondentes aos acréscimos de temperatura de cada uma das fases, outros provenientes das mudanças de fase pelas quais eventualmente passou a substância até atingir o seu estado-padrão.

Tratando-se de um gás, no seu estado-padrão, a integral (7.95) desdobra-se nas seguintes parcelas:

$$S^0_{298} = \Delta S \text{ (sólido)} + \Delta S \text{ (fusão)} + \Delta S \text{ (líquido)} + \Delta S \text{ (vaporização)} + \Delta S \text{ (gás)}$$

Então, em virtude das equações (7.64) e (7.82):

$$S^0_{298} = \int_0^{T_f} C_P^{(s)} d\ln T + \frac{\Delta H_f}{T} + \int_{T_f}^{T_e} C_P^{(l)} d\ln T + \frac{\Delta H_v}{T} + \int_{T_e}^{298} C_P^{(g)} d\ln T$$

ou, sob forma mais condensada,

$$S^0_{298} = \sum \int C_P d\ln T + \sum \frac{\Delta H}{T} \tag{7.96}$$

A primeira parcela pode ser obtida, em parte, por integração gráfica, e em parte, por integração analítica. Ela é representada no diagrama da Figura 7.17 pelas áreas limitadas pelas curvas de capacidade térmica. A segunda parcela corresponde às entropias de mudança de fase.

Com relação ao acréscimo de entropia da *fase sólida*, dois fatos devem ser destacados.

Em primeiro lugar, verifica-se que C_P diminui e tende a zero quando $T \to 0$. Esta observação se harmoniza com o postulado de Planck, porque se a capacidade térmica não se anulasse no zero absoluto, a entropia também não se reduziria a zero. Todavia, é impossível determinar capacidades térmicas a temperaturas inferiores a 15 ou 20 K. Por isso, se faz uso da Lei de Debye (5.70), segundo a qual, nas proximidades do zero absoluto, C_V é proporcional ao cubo da temperatura:

$$C_V = \text{constante} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

Em segundo lugar, um sólido pode assumir duas ou mais estruturas cristalinas, cuja transição se faz numa determinada temperatura e é acompanhada de calor latente chamado calor de transição, ΔH_t.

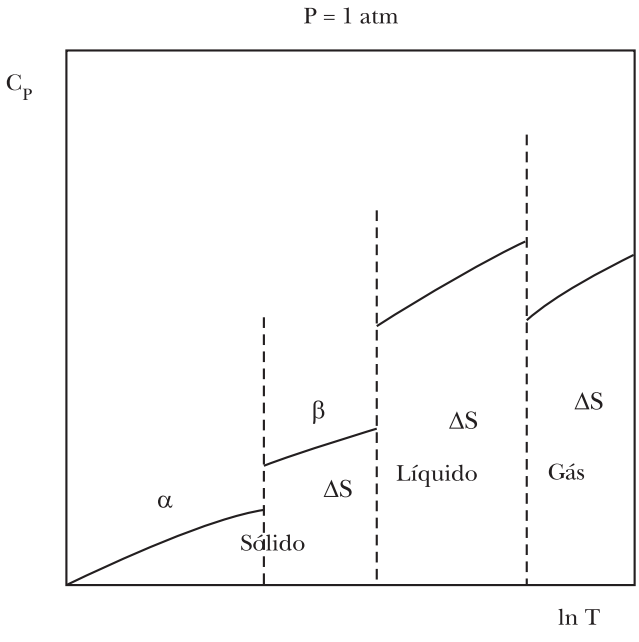


Figura 7.17 – Capacidade térmica e logaritmo da temperatura

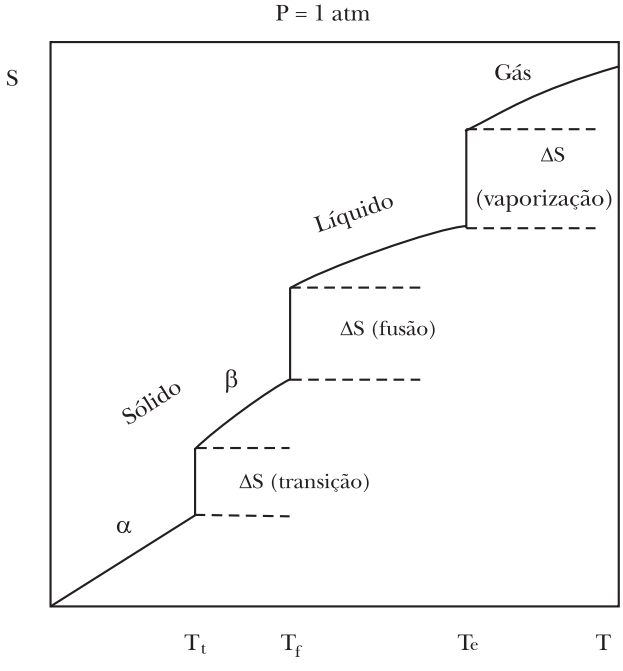


Figura 7.18 – Entropia e temperatura

O diagrama da Figura 7.18 indica os acréscimos de entropia, a partir do zero absoluto, de uma substância que se apresenta em forma de gás a 25°C e 1 bar. Em ambos os diagramas, admite-se que o sólido se apresenta sob duas formas cristalinas (α, β).

Exemplo 7.13

Determinar a entropia absoluta do HCl (*g*) no seu estado-padrão (25°C, 1 bar). Os sucessivos acréscimos de entropia são a seguir indicados.

Temperatura (K)	Cálculo	S (J.mol^{-1}K^{-1})
0 – 16	Lei de Debye	1,26
16 – 98,36	Integração gráfica, sólido α	29,54
98,36	Transição (1189,2/98,36)	12,09
98,36 – 158,91	Integração gráfica, sólido β	21,13
158,91	Fusão (1994,3/158,91)	12,55
158,91 – 188,07	Integração gráfica, líquido	9,87
188,07	Vaporização (16147,7/188,07)	85,86
188,07 – 298,15	Integração analítica (C_p do gás)	13,47
		S^0 = 185,77

O calor de vaporização dá a maior contribuição para a entropia das substâncias, cerca de 80 J.mol^{-1}K^{-1}; o calor de fusão bastante menos. Por isso, os gases possuem maior entropia que os líquidos e estes maior entropia que os sólidos. A entropia cresce também com a massa e com a assimetria molecular. A Tabela 7.1 reúne alguns valores da entropia absoluta de substâncias em seus estados-padrão.

As entropias absolutas podem ser também calculadas para certas moléculas simples em função de dados espectroscópicos, utilizando a Mecânica Estatística. A concordância com os valores de origem calorimétrica está nos limites do erro experimental. Contudo, H_2, CO, H_2O, N_2O e certos compostos apresentam discrepâncias, encontrando-se valores de origem espectroscópica 4,6 a 6,3 J.mol^{-1}K^{-1} acima dos valores calorimétricos. Esta diferença deve ser atribuída à entropia residual no zero absoluto, cuja origem já foi mencionada no caso CO e H_2O. No caso do H_2, a entropia residual deve ser atribuída à existência das formas orto e para-hidrogênio.

7.24 – ENTROPIA-PADRÃO DE REAÇÃO

Para comparar entropias de diferentes reações é necessário fazê-lo em condições padronizadas. Nesse caso, as equações (7.90), (7.91) e (7.92) passam a:

$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i \overline{S}_i^0 \tag{7.97}$$

$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i \overline{S}_i^0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \overline{S}_i^0 \text{ (reagentes)} \tag{7.98}$$

$$\Delta S^0 = (l\overline{S}_L^{\,0} + m\overline{S}_M^{\,0} + \ldots) - (a\overline{S}_A^{\,0} + b\overline{S}_B^{\,0} + \ldots) \tag{7.99}$$

TABELA 7.1 ENTROPIAS ABSOLUTAS A 25°C E 1 bar ($J.mol^{-1}K^{-1}$)

Substância	S^0	Substância	S^0
H_2 (*g*)	130,57	CaO (*s*)	39,75
H (*g*)	114,60	$CaCO_3$ (calcita)	92,88
O_2 (*g*)	205,03	$CaCl_2$ (*s*)	113,80
H_2O (*g*)	188,72	CuO (*s*)	43,51
H_2O (*l*)	69,91	Fe (*s*)	27,15
HCl (*g*)	186,80	Fe_2O_3 (*s*)	89,96
HI (*g*)	206,48	I_2 (*s*)	260,58
H_2S (*g*)	205,69	KCl (*s*)	82,68
C (*s*, grafite)	5,74	MgO (*s*)	26,78
C (*s*, diamante)	2,38	NH_3 (*g*)	192,34
CO (*g*)	197,56	NaCl (*s*)	72,38
CO_2 (*g*)	213,64	NaOH (*s*)	135,98
CS_2 (*g*)	237,73	S (rômbico)	31,80
CH_4 (*g*)	186,15	S (monoclínico)	32,55
C_2H_6 (*g*)	229,53	SO_2 (*g*)	248,11

Como foi mostrado na seção 7.23, foram determinadas as entropias absolutas das substâncias em seus estados-padrão e, assim, o cálculo de ΔS^0 é imediato.

A entropia-padrão de reação é uma quantidade formal, pois reagentes e produtos são considerados isolados uns dos outros e não em mistura como realmente se encontram quando reagem entre si. A diferença entre ΔS e ΔS^0 é chamada entropia de mistura por unidade de reação:

$$\Delta S - \Delta S^0 = \sum_i \nu_i (\tilde{S}_i - \bar{S}_i^0) \tag{7.100}$$

ou

$$\Delta S = \Delta S^0 + \sum_i \nu_i (\tilde{S}_i - \bar{S}_i^0) \tag{7.101}$$

A primeira parcela desta equação é fixa, enquanto a segunda varia com o avanço λ da reação, pois $\tilde{S}_i$ é função da composição da mistura, enquanto $\bar{S}^0_i$ é inalterável.

Por outro lado, em condições padronizadas, escreve-se a equação (7.94) como:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + \sigma^0 \tag{7.102}$$

onde ΔH^0 é a entalpia-padrão de reação, fácil de ser calculada em função das entalpias de formação de componentes da reação, pois

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_i \tag{6.22}$$

Nessas condições, a entropia criada por unidade de reação:

$$\sigma^0 = \Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} \tag{7.103}$$

é também uma quantidade formal que mede a tendência de reagentes se transformarem em produtos, quando se encontram todos em seus estados-padrão de atividade unitária.

Exemplo 7.14

Calcular ΔS^0 e σ^0 para a reação a 25 °C e pressão de 1 bar.

$$2Fe\ (s) + 3H_2O\ (l) = Fe_2O_3\ (s) + 3H_2\ (g)$$

A presença de um gás (H_2) entre os produtos de reação, sendo condensadas as demais fases, permite prever um $\Delta S^0 > 0$. Na Tabela 7.1 são obtidos os dados necessários para o cálculo de ΔS^0.

$$\Delta S^0 = (89{,}96 + 3 \text{ x} 130{,}57) - (2 \text{ x } 27{,}15 + 3 \text{ x } 69{,}91) = 217{,}64 \text{ J.K}^{-1}$$

Por outro lado, a Tabela 6.2 dá

$$\Delta H^0 = [-822156 + 0] - [3 \text{ x } (-285830) + 0] = 35334 \text{ J}$$

$$\frac{\Delta H^0}{T} = \frac{35334}{298{,}15} = 118{,}51 \text{ J.K}^{-1}$$

A entropia criada será:

$$\sigma^0 = \Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} = 217{,}64 - 118{,}51 = 99{,}13 \text{ J.K}^{-1}$$

quantidade esta que mede a espontaneidade da reação, ou seja, a tendência dos reagentes se transformarem em produtos, supostos uns e outros em seus estados-padrão.

Exemplo 7.15

Calcular ΔS^0 e σ^0 para a reação a 25°C e pressão de 1 bar.

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (l)$$

Contrariamente ao exemplo anterior, nessa reação ΔS^0 e ΔH^0 são quantidades negativas. As Tabelas 7.1 e 6.2 fornecem:

$$\Delta S^0 = 69{,}91 - \left(130{,}58 + \frac{1}{2} \times 205{,}02\right) = -163{,}18 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -285830 \text{ J}$$

$$\frac{\Delta H^0}{T} = \frac{-285830}{298{,}15} = -958{,}68 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\sigma^0 = \Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} = -163{,}18 - (-958{,}68) = 795{,}50 \text{ J.K}^{-1}$$

quantidade esta que bem reflete a elevada espontaneidade da reação em condições padronizadas.

A equação anterior pode ser escrita sob a forma:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + \sigma^0 = -958{,}68 + 795{,}50 = -163{,}18 \ \text{J.K}^{-1}$$

para evidenciar que, apesar da criação de 795,50 J.K^{-1}, no interior do sistema ΔS^0 se mantém idêntico ao de um processo reversível graças a uma entrega de entropia ao meio externo igual a 958,68 J.K^{-1} (reação fortemente exotérmica).

Para a reação inversa, ou seja,

$$H_2O\ (l) = H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g)$$

trocam-se os sinais de ΔS^0 e ΔH^0, obtendo-se:

$$\sigma^0 = 163{,}18 - 958{,}68 = -\ 795{,}50\ \text{J.K}^{-1}$$

Este resultado indica a impossibilidade de dissociação da água em seus elementos a 25°C e pressão de 1 bar. Todavia, a altas temperaturas a dissociação pode se tornar espontânea porque $\Delta H^0/T$ torna-se muito pequeno.

7.25 – VARIAÇÃO DA ENTROPIA DE REAÇÃO COM A TEMPERATURA

A entropia de reação, como qualquer grandeza de reação, é uma função:

$$\Delta S\,(T, P, \lambda) \tag{7.104}$$

Para estabelecer a influência da temperatura sobre a entropia de reação, basta derivar a equação (7.90) em relação à temperatura, mantidas constantes a pressão e a composição. Tem-se, então,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \tilde{S}_i = \Delta S \tag{7.90}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \tilde{S}_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} \tag{7.105}$$

Mas da equação (7.61) tira-se

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{\tilde{C}_{P_i}}{T} \tag{7.106}$$

onde

$$\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \frac{\sum_i \nu_i \widetilde{C}_{P_i}}{T}$$

ou

$$\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \frac{\Delta C_P}{T} \tag{7.107}$$

relação que pode ser comparada com a equação de Kirchhoff, ou seja,

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \Delta C_P \tag{6.36}$$

Em condições padronizadas, a pressão P e o avanço da reação são excluídas como variáveis e tem-se:

$$\frac{d(\Delta S^0)}{dT} = \frac{\Delta C_P^0}{T} \quad \lambda \tag{7.108}$$

$$(\Delta S^0)_2 = (\Delta S^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0}{T} dT \tag{7.109}$$

É possível, assim, determinar ΔS^0 a T_2 quando conhecido ΔS^0 a T_1, assim como a forma de função $\Delta C_p^0(T)$. Em primeira instância, pode-se tomar para ΔC_p^0 um valor médio e, por isso, constante entre as temperaturas T_1 e T_2. Nesse caso,

$$(\Delta S^0)_2 = (\Delta S^0)_1 + \left\langle \Delta C_P^0 \right\rangle \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{7.110}$$

Todavia, para uma integração rigorosa da equação (7.108) considera-se a equação (6.44) para obter:

$$(\Delta S^0)_2 = (\Delta S^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta\alpha}{T} + \Delta\beta + \Delta\gamma T + \ldots \right) dT$$

$$(\Delta S^0)_2 = (\Delta S^0)_1 + \Delta\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta\beta (T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta\lambda (T_2^2 - T_1^2) + \ldots \qquad (7.111)$$

7.26 – ENTROPIAS IÔNICAS

No estudo da termoquímica das reações iônicas (seção 6.14), foi mostrado ser impossível determinar a entalpia de formação de uma espécie iônica, isoladamente, porque a formação de um íon é sempre acompanhada da formação de um outro íon de carga oposta. Resolveu-se, por isso, estabelecer uma escala especial de entalpia de formação para os íons hidratados em seus estados-padrão, baseada na convenção segundo a qual:

$$\Delta H_f^0\ H^+\ (a = 1) = 0{,}000\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

entendendo-se por estado-padrão de um íon hidratado o soluto iônico de atividade unitária (soluto de molalidade unitária comportando-se idealmente).

As mesmas razões levaram a estabelecer uma escala especial de entropia para os íons hidratados, convencionando-se que:

$$S^0 H^+\ (a = 1) = 0{,}000\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Partindo dessa definição, é possível determinar as entropias das demais espécies iônicas, na mesma escala, em função das entropias das reações iônicas. As entropias das reações iônicas podem ser determinadas em função da força eletromotriz das células galvânicas em que tais reações ocorrem.

Para determinar a entropia do íon Cl^- (*aq*) em seu estado-padrão de atividade unitária, na escala do íon hidrogênio, parte-se da reação a 25°C,

$$\tfrac{1}{2}\ H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ Cl_2\ (g) = H^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1) \qquad \Delta S^0 = -120{,}29\ \text{J.K}^{-1}$$

cuja entropia ΔS^0 foi obtida potenciometricamente.

Tem-se então que:

$$[S^0 H^+\ (a = 1) + S^0 Cl^-\ (a = 1)] - [\tfrac{1}{2}\ S^0 H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ S^0 Cl_2\ (g)] = -120{,}29\ \text{J.K}^{-1}$$

Como as entropias absolutas dos gases H_2 e Cl_2 são conhecidas, resulta para a entropia global dos íons formados:

$$S^0 H^+\ (a = 1) + S^0 Cl^-\ (a = 1) = \left(\frac{1}{2} \times 130{,}58 + \frac{1}{2} \times 222{,}97\right) - 120{,}29$$

$$S^0 H^+\ (a = 1) + S^0 Cl^-\ (a = 1) = 56{,}49\ \text{J.K}^{-1}$$

Assim, embora se tenha a entropia absoluta global, não há critério que permita distribuí-la entre as duas espécies e o recurso é estabelecer uma escala especial para as entropias iônicas, como foi referido. Com isso, tem-se para a entropia do íon cloro:

$$S^0Cl^-\ (a = 1) = 56{,}49\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

Conhecida a entropia do íon cloro, determina-se a entropia do íon sódio em função da entropia ΔS^0 da reação iônica:

$$Na\ (s) + \tfrac{1}{2}\ Cl_2\ (g) + aq = Na^+\ (a = 1) + Cl^-\ (a = 1) \qquad \Delta S^0 = -45{,}77\ J.K^{-1}$$

$$S^0Na^+\ (aq) = 60{,}25\ J.mol^{-1}K^{-1} \qquad (a = 1)$$

A Tabela 7.2 dá as entropias de alguns íons hidratados no seu estado-padrão de atividade unitária a 25°C. Como se vê, certas entropias iônicas são positivas e outras negativas na escala estabelecida.

Entropias iônicas podem ser usadas juntamente com entropias absolutas de substâncias não-iônicas, para o cálculo de entropias de reação, não obstante a diversidade de escalas. Isso se deve a que a unidade de entropia é a mesma nas duas escalas e ΔS^0 é uma diferença havendo, portanto, uma compensação.

Calcula-se, por exemplo, a entropia da reação:

$$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (a = 1) = Zn^{2+}\ (a = 1) + Cu\ (s)$$

$$\Delta S^0 = (-107{,}53 + 33{,}30) - (41{,}63 - 99{,}58) = -16{,}28\ J.K^{-1}$$

TABELA 7.2 – ENTROPIAS DE ÍONS (*aq*) A 25°C ($J.mol^{-1}K^{-1}$)

Íon (a = 1)	S^0	Íon (a = 1)	S^0
H^+	0,000	Li^+	14,23
OH^-	– 10,75	Na^+	60,25
Cl^-	56,48	K^+	103,55
Br^-	82,42	NH_4^+	113,39
I^-	111,19	Ag^+	72,68
NO_3^-	146,44	Ca^{2+}	– 55,23
CO_3^{2-}	– 56,90	Mg^{2+}	– 117,99
SO_4^{2-}	20,08	Zn^{2+}	– 107,53
PO_4^{3-}	– 221,75	Cu^{2+}	– 99,58

7.27 – PROBLEMAS PROPOSTOS

7.1) Uma máquina térmica opera reversivelmente retirando calor de um reservatório na temperatura de 50°C e entregando 800 kJ para um reservatório que se encontra na temperatura de – 10°C. Calcule a eficiência termodinâmica dessa máquina térmica, o trabalho efetuado e o calor retirado da fonte quente.

7.2) Uma máquina de Carnot absorve calor de um reservatório na temperatura de 38°C e rejeita calor para um outro reservatório na temperatura de – 18°C. Se a máquina absorve 1000 kJ do reservatório quente, calcule o trabalho efetuado, o calor rejeitado e a eficiência termodinâmica da máquina.

7.3) Uma máquina de Carnot produz 1000 J de trabalho e entrega 800 J de calor para um reservatório na temperatura de 20°C. Calcule a eficiência da máquina e a temperatura da fonte quente.

7.4) Uma certa massa de gás ideal expande isotermicamente, na temperatura de 400 K, de um volume inicial V_1 até um volume final V_2, segundo os seguintes processos:

a) reversivelmente, absorvendo 800 J do recipiente no qual está contido;

b) irreversivelmente, absorvendo 400 J do recipiente;

c) irreversivelmente, contra o vácuo. Calcular a variação de entropia para o gás, para o recipiente e a variação global de entropia em cada um dos casos.

7.5) Um mol de oxigênio, inicialmente na temperatura de 100°C, é submetido a um ciclo de Carnot. O gás expande isotermicamente até duplicar o seu volume. A seguir, expande adiabaticamente até triplicar o volume inicial. O gás é então comprimido isotermicamente até um volume tal que, pela compressão adiabática que se segue, o sistema retorne ao seu estado inicial. Calcule o trabalho realizado pelo gás em cada etapa e o trabalho líquido no ciclo, bem como o rendimento desse. (Para o oxigênio, $\gamma = 1{,}4$).

7.6) Nitrogênio, ocupando inicialmente um volume $V_1 = 20$ L, sob uma pressão $P_1 = 100$ bar na temperatura $T_1 = 450$ K, expande contra uma pressão constante de 1 bar até que as pressões se equilibrem. Calcule a variação de entropia que acompanha o processo.

7.7) Dez móis de nitrogênio gasoso, sob pressão de 1 bar, são misturados isotermicamente com seis móis de argônio, também sob a pressão de 1 bar, formando uma mistura cuja pressão final é de 1 bar. Supondo comportamento ideal, calcule o acréscimo de entropia que acompanha a formação da mistura.

7.8) Três móis de nitrogênio gasoso, originalmente sob a pressão de 1 bar, são misturados isotermicamente com 5 móis de hidrogênio gasoso, também sob a pressão de 1 bar, produzindo uma mistura ideal cuja pressão final é de 1 bar. Calcule o acréscimo de entropia que acompanha a formação da mistura e o acréscimo de entropia por mol de gás.

7.9) Dois bulbos de vidro idênticos contêm, respectivamente, argônio e neônio na temperatura de 0°C e pressão de 1 bar. Os dois bulbos estão conectados por uma tubulação que se encontra fechada por uma torneira, a qual é aberta para que ocorra difusão isotérmica entre os dois gases. Calcule o acréscimo de entropia que acompanha a difusão.

7.10) Um mol de mercúrio líquido é aquecido sob pressão constante na temperatura de – 38,5°C até 25°C. Sabendo que a capacidade térmica média do mercúrio entre essas temperaturas é igual a 28,0 $J.K^{-1}mol^{-1}$, calcule o acréscimo de entropia que acompanha a transformação.

7.11) Calcule a variação de entropia que acompanha a transformação de água líquida na pressão de 1 atm e temperatura de 373 K em água gasosa na pressão de 0,1 atm e temperatura de 373 K, sabendo que o calor de vaporização da água líquida é de 40,656 kJ.mol^{-1}.

7.12) Calcule o acréscimo de entropia que acompanha a transformação de 1 mol de gelo a 0°C e 1 atm em 1 mol de vapor de água a 100°C e 0,1 atm ($\Delta H_f = 335$ J.g^{-1}; $C_P = 4{,}184$ J.K^{-1}g^{-1}; $\Delta H_V = 2260$ J.g^{-1}).

7.13) Dois litros de H_2S, sob pressão de 1 bar na temperatura de 0°C são aquecidos até 100°C sob pressão constante. Calcule ΔU, ΔH e ΔS para o processo, sabendo que para o H_2S: $\overline{C}_P = 29{,}92 + 1{,}39 \times 10^{-2} T$ J.K^{-1}mol^{-1}.

7.14) Um mol de gás ideal monoatômico é mantido sob pressão de 10 bar na temperatura de 300 K em um cilindro dotado de um pistão. A pressão é então baixada subitamente até 2 bar de modo que o gás expanda adiabaticamente contra uma pressão constante de 2 bar. Calcule ΔU e ΔS para o processo, sabendo que o trabalho realizado é de 1,2 kJ.

7.15) O calor específico do iodo sólido é igual a 0,23 J.K^{-1}g^{-1} e o do iodo líquido é igual a 0,45 J.K^{-1}g^{-1}. A temperatura de fusão do iodo é de 114°C e o seu calor de fusão é igual a 48,95 J.g^{-1}. Considerando esses valores como valores médios, qual será a variação de entropia quando 100 g de iodo são aquecidos sob pressão constante desde 25°C até 150°C?

7.16) Dez litros de um gás ideal, na temperatura de 25°C e sob a pressão de 1,0 bar, expandem isotermicamente contra uma pressão constante de 0,1 bar até que sua pressão atinja esse valor. Calcule q, w, ΔU, ΔH, $\Delta S_{meio\ externo}$ e ΔS_{global} para essa transformação.

7.17) Dois móis de um gás ideal ($\overline{C}_V = 24{,}94$ J.K^{-1}mol^{-1}) expandem isotérmica e reversivelmente a 100°C de um volume inicial de 2,0 litros até um volume final de 10,0 litros:

a) calcule q, w, ΔU, ΔH, $\Delta S_{meio\ externo}$ e ΔS_{global} para essa transformação;

b) como ficariam esses valores se a expansão do gás se desse sob a pressão constante de 1,0 bar?

RESPOSTAS

7.1) $\varepsilon = 0{,}186$;

$w = -182{,}8$ kJ;

$q_1 = 982{,}8$ kJ;

7.2) $w = 180$ kJ; $q_2 = -820$ kJ;

$\varepsilon = 0{,}18$;

7.3) $\varepsilon = 0{,}56$; $T_1 = 665{,}9$ K;

7.4) a) $\Delta S_{gás} = 2{,}0$ J.K^{-1};

$\Delta S_{rec} = -2{,}0$ J.K^{-1}; $\Delta S_{global} = 0$;

b) $\Delta S_{gás} = 2{,}0$ J.K^{-1}; $\Delta S_{rec} = -1{,}0$ J.K^{-1}; $\Delta S_{global} = 1{,}0$ J.K^{-1};

c) $\Delta S_{gás} = 2{,}0$ J.K^{-1}; $\Delta S_{rec} = 0$;

$\Delta S_{global} = 2{,}0$ J.K^{-1}

7.5) $w_1 = 2149{,}5$ J; $w_2 = 1171{,}5$ J; $w_3 = -1826{,}8$ J; $w_4 = -1171{,}5$ J; $w_{ciclo} = 322{,}7$ J; $\eta_{ciclo} = 0{,}15$

7.6) 1530,43 $J.K^{-1}$

7.7) 88,01 $J.K^{-1}$

7.8) 44,0 $J.K^{-1}$; 5,5 $J.K^{-1}mol^{-1}$

7.9) 11,53 $J.K^{-1}$

7.10) 6,71 $J.K^{-1}$

7.11) 128,1 $J.K^{-1}mol^{-1}$

7.12) 173,8 $J.K^{-1}$

7.13) 0,944 $J.K^{-1}$

7.14) 5,31 $J.K^{-1}mol^{-1}$

7.15) 22,26 $J.K^{-1}$

7.16) $q = 900$ J; $w = -900$ J; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S_{ext} = -3{,}02$ $J.K^{-1}$; $\Delta S_{global} = 4{,}81$ $J.K^{-1}$;

7.17) a) $q = 9982{,}1$ J; $w = -9982{,}1$ J; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S_{ext} = -26{,}76$ $J.K^{-1}$; $\Delta S_{global} = 0$;

b) $q = 800$ J; $w = -800$ J; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S_{ext} = -2{,}14$ $J.K^{-1}$; $\Delta S_{global} = 24{,}62$ $J.K^{-1}$

Energia Livre. Espontaneidade e Equilíbrio. Potencial Químico. Regra das Fases

Capítulo 8

8.1 – ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ E ENERGIA LIVRE DE GIBBS

A energia interna, U, e a entropia, S, são propriedades fundamentais, oriundas respectivamente da Primeira e da Segunda Lei. Todavia, sob certas condições restritivas, o uso de propriedades derivadas dessas leis se torna mais prático. Assim, a entalpia $H = U + PV$ revelou-se de maior utilidade no estudo dos processos a pressão constante do que as propriedades U e PV separadamente.

Analogamente, por razões de ordem prática, foram introduzidas na Termodinâmica duas outras propriedades compostas que se mostraram de grande utilidade no estudo dos processos isotérmicos e isométricos e dos processos isotérmicos e isobáricos, respectivamente: a energia de Helmholtz e a energia de Gibbs, definidas pelas equações

$$A = U - TS \tag{8.1}$$

$$G = U - TS + PV = H - TS \tag{8.2}$$

Comparando a equação (8.1) com a (8.2), vê-se que as duas novas funções guardam entre si uma relação semelhante à que existe entre U e H:

$$G = A + PV \tag{8.3}$$

Tem-se assim, ao todo, cinco funções de estado resultantes das duas leis da Termodinâmica: duas primitivas (U, S) e três derivadas (H, A, G). Estas propriedades são *extensivas* e todas, menos a entropia, são conhecidas genericamente como potenciais termodinâmicos, embora só adquiram caráter intensivo, próprio de um potencial, quando referidas a um mol de substância.

O diagrama da Figura 8.1 esclarece as relações entre os quatro potenciais termodinâmicos. Duas séries de equações de mesma forma se encontram na Termodinâmica: as que relacionam A com U nos processos isométricos e as que relacionam G com H nos processos isobáricos.

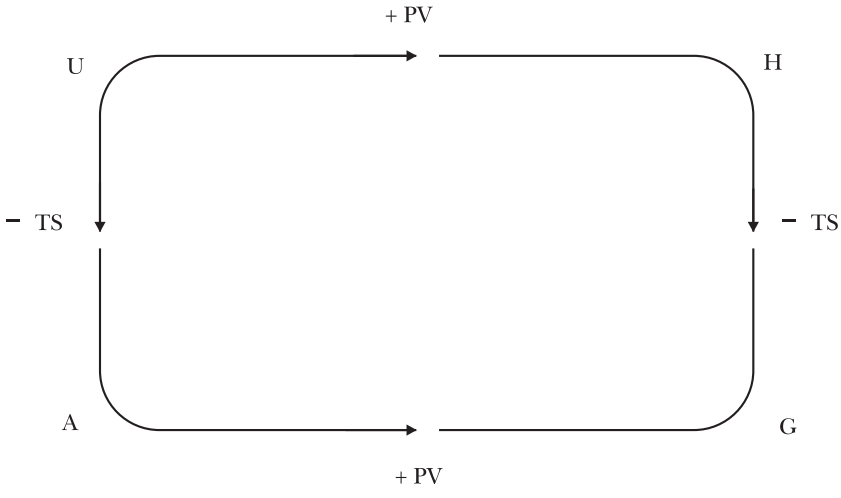


Figura 8.1 – Relações entre os potenciais termodinâmicos

8.2 – EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS FUNDAMENTAIS

Considere-se um sistema fechado, sujeito à transformação reversível, com produção de *trabalho útil*. A combinação das duas leis da Termodinâmica dá, conforme foi visto na seção 7.15,

$$dU = TdS - PdV + dw' \tag{8.4}$$

$$dH = TdS + VdP + dw' \tag{8.5}$$

Mas como $A = U - TS$, subtrai-se $d(TS)$ de ambos os membros da equação (8.4) para obter:

$$dA = -SdT - PdV + dw' \tag{8.6}$$

Da mesma forma, sendo $G = H - TS$, subtrai-se $d(TS)$ de ambos os membros da equação (8.5) para obter:

$$dG = -SdT + VdP + dw' \tag{8.7}$$

8.3 – SIGNIFICADO DE ΔA E ΔG SOB CONDIÇÕES RESTRITIVAS

As equações (8.4) a (8.7), referentes a processos reversíveis, com produção de *trabalho útil*, permitem que se escreva:

$$dU_{S,V} = dw'_r$$

$$dH_{S,P} = dw'_r$$

$$dA_T = -PdV + dw'_r = dw_r$$

$$dA_{T,V} = dw'_r$$

$$dG_{T,P} = dw'_r$$

Mas, sob dadas condições, o trabalho produzido nas transformações reversíveis é sempre o máximo. Por isso, os três últimos resultados podem ser assim enunciados, considerando uma transformação finita entre os estados (1) e (2).

a) Em toda a transformação isotérmica, a diminuição da função de Helmholtz é medida pelo trabalho máximo que o sistema é capaz de produzir:

$$-\Delta A = -w_r \tag{8.8}$$

b) Em toda a transformação isotérmica e isométrica, a diminuição da função de Helmholtz é medida pelo trabalho máximo útil que o sistema é capaz de produzir:

$$-\Delta A_{T,V} = -w'_r \tag{8.9}$$

c) Em toda a transformação isotérmica e isobárica, a diminuição da função de Gibbs é medida pelo trabalho máximo útil que o sistema é capaz de produzir:

$$-\Delta G_{T,P} = -w'_r \tag{8.10}$$

Considerem-se em particular as expressões (8.9) e (8.10) válidas para transformações em que o trabalho *útil* pode ser produzido, como é o caso de reações químicas em células galvânicas.

É claro que as quantidades $\Delta A = A_2 - A_1$ e $\Delta G = G_2 - G_1$ só dependem dos estados (1) e (2), seja a transformação reversível ou irreversível. Mas só quando a transformação (1) $\rightarrow$ (2) for reversível é que o trabalho útil produzido mede $-\Delta A$ e $-\Delta G$ respectivamente. Não sendo reversível, o trabalho útil produzido $(-w')$ será menor que $(-w'_r)$ e não mede a diminuição das funções consideradas. Então, por ser $(-w') < (-w'_r)$,

$$\Delta A_{T,V} \leq w' \tag{8.11}$$

$$\Delta G_{T,P} \leq w' \tag{8.12}$$

equações nas quais se reúnem as condições de equilíbrio (=) e desequilíbrio (<).

Como se vê, as variações ΔA e ΔG representam a capacidade máxima do sistema produzir trabalho útil e essa capacidade só se exerce plenamente quando o processo for reversível.

Assim, no caso de uma célula galvânica que funcione em equilíbrio (reversivelmente), $\Delta G_{T,P} = w'_r$; se funcionar em desequilíbrio (irreversivelmente) $\Delta G_{T,P} > w'_r$. No primeiro caso, o trabalho útil produzido é máximo mas a espontaneidade da reação é nula; no segundo caso, o trabalho útil produzido é menor, mas em compensação a espontaneidade da reação é maior e tanto maior será quanto maior for a diferença entre o trabalho útil reversível e o trabalho útil produzido.

Devido às relações (8.9) e (8.10) é que se deu às funções A e G o nome de *energia livre* enquanto a quantidade TS foi chamada *energia ligada* por não ser convertível isotermicamente em trabalho. Entretanto, certos autores preferem denominar a função $G = H - TS$ de *entalpia livre*, reservando à função $A = U - TS$ a denominação de *energia livre*.

A função de Helmholtz, ou energia livre de Helmholtz, tem pouca importância em Termodinâmica Química, razão pela qual quando se usa a expressão *energia livre*, sem especificação, trata-se da função de Gibbs. Pela importância desta última ela passou, recentemente, a ser denominada *energia de Gibbs*.

8.4 – EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS FUNDAMENTAIS PARA TRANSFORMAÇÕES TERMELÁSTICAS

Considere-se novamente um sistema fechado, sujeito à transformação reversível, excluída porém a possibilidade de produção de trabalho útil ($w' = 0$).

A transformação é puramente termelástica e as equações (8.4) a (8.7) se reduzem a:

$$dU = TdS - PdV \qquad U\,(S,V) \tag{8.13}$$

$$dH = TdS + VdP \qquad H\,(S,P) \tag{8.14}$$

$$dA = -SdT - PdV \qquad A\,(T,V) \tag{8.15}$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad G\,(T,P) \tag{8.16}$$

As variáveis independentes, colocadas entre parênteses, são chamadas de variáveis *naturais* das funções U, H, A, G. Note-se a conjugação sempre observada entre T e S (TdS, SdT) assim como entre P e V (PdV, VdP).

As quatro equações anteriores dão as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad (8.17)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad (8.18)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad (8.19)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad (8.20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (8.21)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \qquad (8.22)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (8.23)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad (8.24)$$

De excepcional importância são as equações (8.23) e (8.24) que dão a taxa de variação da função de Gibbs com a temperatura e com a pressão respectivamente. Como entropia e volume são quantidades positivas, vê-se que a energia de Gibbs, *G*, diminui com a temperatura e aumenta com a pressão.

Por outro lado, usando o critério de reciprocidade de Euler, aplicável às diferenciais exatas (8.13) a (8.16), obtém-se as seguintes relações, conhecidas como equações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad (8.25)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad (8.26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (8.27)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (8.28)$$

As duas últimas relações já foram utilizadas antecipadamente na seção 7.16.

8.5 – VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DE *A* E *G*

Considere-se novamente um sistema fechado, sujeito à transformação reversível e termelástica, a temperatura constante.

1) *Variação isotérmica de A*

$$dA = -SdT - PdV \tag{8.15}$$

$$dA_T = -PdV \tag{8.29}$$

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

A integração indicada exige o conhecimento da função $P(V)$, dada pela equação de estado da substância considerada. No caso mais simples de um *gás ideal*, $P = nRT/V$ e

$$\Delta A_T = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{8.30}$$

Deve-se lembrar que esta expressão representa o trabalho produzido na expansão isotérmica e reversível de um gás ideal. Tem-se, então,

$$\Delta A_T = w_r$$

equação idêntica à (8.8).

2) *Variação isotérmica de G*

$$dG = -SdT + VdP \tag{8.16}$$

$$dG_T = VdP \tag{8.31}$$

$$\Delta G_T = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

Aqui também a integração só é possível quando se conhece a função $V(P)$, dada pela equação de estado da substância considerada. Tratando-se de um gás ideal, $V = nRT/P$ e

$$\Delta G_T = nRT\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{8.32}$$

Vê-se que as equações (8.30) e (8.32) são idênticas e, assim, para um *gás ideal*,

$$\Delta A_T = \Delta G_T$$

As equações (8.29) e (8.31) são idênticas no caso de gases ideais porque diferenciando a equação de estado para T permanecendo constante,

$$d(PV) = d(nRT) = 0$$

ou

$$PdV + VdP = 0$$

ou

$$VdP = -PdV$$

Exemplo 8.1

Um mol de gás ideal na temperatura de 25°C e sob a pressão de 10 bar expande-se isotérmica e reversivelmente até uma pressão final de 1 bar. Calcular w, q, ΔU, ΔH, ΔS, ΔA, ΔG.

Tratando-se da expansão isotérmica de um gás ideal,

$$\Delta U = 0 \qquad \Delta H = \Delta U + \Delta(\mathrm{PV}) = 0$$

Sendo $\Delta U = q_r + w_r = 0$

$$-w_r = q_r = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8{,}314 \times 298 \times \ln 10 = 5705 \ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_T = \frac{q_r}{T} = \frac{5705}{298} = 19{,}14 \ \mathrm{J/K}$$

$$dA = -SdT - PdV \qquad dA_T = -PdV \qquad dA_T = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad dG_T = VdP \qquad \Delta \mathrm{G_T} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta A_T = \Delta G_T = w_r = -5705 \ \mathrm{J}$$

Note-se que $\Delta G = \Delta A + \Delta(\mathrm{PV}) = \Delta A$

Observação: Se o gás expandisse irreversivelmente, sob pressão de 1 bar, desde o início, mas recuperando no final a temperatura de 25°C, as variações ΔU, ΔH, ΔS, ΔA, ΔG seriam as mesmas, mas o trabalho produzido e o calor recebido seriam menores.

$$-w = q = P_2(V_2 - V_1) = P_2\left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1}\right) = 1\times10^5\left(\frac{1\times8{,}314\times298}{1\times10^5} - \frac{1\times8{,}314\times298}{1\times10^6}\right) = 2230 \text{ J}$$

Portanto, nesse caso, o trabalho produzido não mede, como antes, a diminuição das funções *A* e *G*.

$$\Delta A_T = \Delta G_T < w$$

8.6 – VARIAÇÃO DE *A* E *G* COM A TEMPERATURA. EQUAÇÕES DE GIBBS-HELMHOLTZ

Considere-se novamente um sistema fechado, sujeito à transformação reversível e termelástica, variando desta vez a temperatura.

As equações que seguem dão a variação de *A* com *T*, a volume constante, e a variação de *G* com *T*, a pressão constante:

$$dA = -SdT - PdV \qquad (8.15) \qquad\qquad dG = -SdT + VdP \qquad (8.16)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (8.33) \qquad\qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (8.34)$$

As equações (8.33) e (8.34) podem ser combinadas com (8.1) e (8.2), respectivamente:

$$A = U - TS \qquad\qquad G = H - TS$$

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \qquad (8.35) \qquad\qquad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (8.36)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{A-U}{T} \qquad (8.37) \qquad\qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T} \qquad (8.38)$$

De outra parte, a derivada parcial do quociente *A/T* em relação a *T* e a derivada parcial do quociente *G/T* em relação a *T*, fornecem:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V = \frac{T(\partial A/\partial T) - A}{T^2} \qquad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{T(\partial G/\partial T) - G}{T^2}$$

Mas, segundo as equações (8.35) e (8.36), o numerador destas expressões é igual a $-U$ e $-H$, respectivamente. Tem-se, então,

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V = -\frac{U}{T^2} \qquad (8.39) \qquad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad (8.40)$$

As equações (8.35) e (8.36), (8.37) e (8.38), (8.39) e (8.40) são conhecidas como equações de Gibbs-Helmholtz.

8.7 – CRITÉRIOS DE ESPONTANEIDADE E DE EQUILÍBRIO

A importância da Segunda Lei da Termodinâmica está em que ela permite prever se uma transformação, em dadas condições, é ou não espontânea, assim como estabelecer critérios de equilíbrio.

Foi mostrado na seção 7.8 que uma transformação espontânea ocorre como conseqüência de um desequilíbrio entre o sistema e o meio externo ou de um desequilíbrio interno do sistema. Esse desequilíbrio é a origem de uma espécie de *força motriz* que obriga o sistema a evoluir em direção a um estado de equilíbrio compatível com as condições sob as quais se encontra o sistema.

Uma transformação espontânea, sendo uma transformação em desequilíbrio, será sempre *irreversível*, ao passo que atingido o equilíbrio, ao cabo de uma transformação espontânea, qualquer transformação imaginável será necessariamente *reversível*.

Isso significa que os critérios de espontaneidade e de equilíbrio coincidem com os de irreversibilidade e de reversibilidade, respectivamente, tal como foram estabelecidos na seção 7.12. Viu-se que

$$dS \geq \frac{dq}{T} \qquad (8.41)$$

devendo-se entender que $dq/T = dS$, mas $dq/T < dS$ porque $dq < dq_r$.

Combinando a equação (8.41) com a Primeira Lei, como já foi feito na seção 7.15, resulta

$$dS \geq \frac{dU - dw}{T} \qquad (8.42)$$

ou

$$dU \leq TdS + dw \qquad (8.43)$$

expressões que se justificam, tal como a (8.41), porque $dw > dw_r$.

De um outro ponto de vista, pode-se dizer que dS e dU são diferenciais exatas, enquanto dq e dw são inexatas e, como tais, dependem do processo.

Mas, no caso mais geral, $dw = -PdV + dw'$, tendo-se:

$$dS \geq \frac{dU + PdV - dw'}{T} \tag{8.44}$$

ou

$$dU \leq TdS - PdV + dw' \tag{8.45}$$

Esta condição de espontaneidade e equilíbrio pode ser expressa em função dos demais potenciais termodinâmicos (H, A, G).

Adicionando-se a ambos os membros de (8.45) a quantidade $d(PV)$, resulta:

$$dH \leq TdS + VdP + dw' \tag{8.46}$$

Analogamente, subtraindo-se de ambos os membros de (8.45) a quantidade $d(TS)$, tem-se

$$dA \leq SdT - PdV + dw' \tag{8.47}$$

Subtraindo $d(TS)$ de ambos os membros da equação (8.46), resulta, por último

$$dG \leq SdT + VdP + dw' \tag{8.48}$$

As condições (8.44) a (8.48) tomam uma forma mais simples quando se impõem ao sistema constrangimentos tais que as variáveis naturais de cada função se mantêm constantes. As condições de espontaneidade e equilíbrio se reduzem a:

$$dS_{U,V} \geq -\frac{dw'}{T} \tag{8.49}$$

$$dU_{S,V} \leq dw' \tag{8.50}$$

$$dH_{S,P} \leq dw' \tag{8.51}$$

$$dA_{T,V} \leq dw' \tag{8.52}$$

$$dG_{T,P} \leq dw' \tag{8.53}$$

Essas condições se referem a processos em que pode ser produzido trabalho útil. Todavia, mais freqüentes são as transformações termelásticas ($dw' = 0$), para as quais se têm:

$$dS_{U,V} \geq 0 \qquad (dw' = 0) \tag{8.54}$$

$$dU_{S,V} \leq 0 \qquad (dw' = 0) \tag{8.55}$$

$$dH_{S,P} \leq 0 \qquad (dw' = 0) \tag{8.56}$$

$$dA_{T,V} \leq 0 \qquad (dw' = 0) \tag{8.57}$$

$$dG_{T,P} \leq 0 \qquad (dw' = 0) \tag{8.58}$$

A primeira condição (8.54) refere-se a um sistema isolado já considerado na seção 7.13, onde se viu que toda a transformação que ocorre num sistema isolado é necessariamente espontânea e acompanhada de um acréscimo de entropia igual à entropia criada ($dS > 0$). O equilíbrio é alcançado então com uma *maximização* da entropia, depois do que, necessariamente, $dS = 0$.

As demais condições indicam que um processo espontâneo é acompanhado de diminuição das funções *U*, *H*, *A*, *G* e que o equilíbrio é atingido com a *minimização* destes potenciais termodinâmicos sob os constrangimentos estabelecidos em cada caso.

De todas estas condições, é a última (8.58) que tem maior importância para os químicos porque as reações químicas são conduzidas, geralmente, a temperatura e pressão constantes. Nessas condições, *toda a transformação espontânea é acompanhada de uma queda de energia de Gibbs* e essa alcança o valor mínimo, quando o sistema atinge o equilíbrio. Qualquer afastamento do equilíbrio importa em acréscimo de energia livre e o processo é forçado. Tem-se assim, para uma etapa infinitesimal de um processo isotérmico e isobárico, três situações a considerar.

a) Se o processo é espontâneo: $dG_{T,P} < 0$

b) Se o sistema está em equilíbrio: $dG_{T,P} = 0$

c) Se o processo é forçado: $dG_{T,P} > 0$.

Comparando os critérios (8.54) e (8.58), válidos para processos termelásticos, com os referentes a processos em que há produção de trabalho útil, (8.49) a (8.53), vê-se que são bem distintos. Assim, tratando-se de uma reação química conduzida a temperatura e pressão constantes, a condição de equilíbrio é $dG = 0$, no primeiro caso (reator comum), mas é $dG = dw'_r$ no segundo caso, em que a reação é capaz de produzir trabalho elétrico (célula galvânica). A condição de espontaneidade é $dG < 0$, no primeiro caso, mas $dG < dw'$ no segundo caso.

A Figura 8.2 representa a variação de energia de Gibbs de um sistema com o avanço de uma transformação a temperatura e pressão constantes. Vê-se que o mínimo da curva corresponde ao estado de equilíbrio, pois, nesse ponto, $dG = 0$. Fica claro também que o estado de equilíbrio é alcançado com a diminuição de energia de Gibbs e que o afastamento desse estado importa sempre em acréscimo de energia de Gibbs.

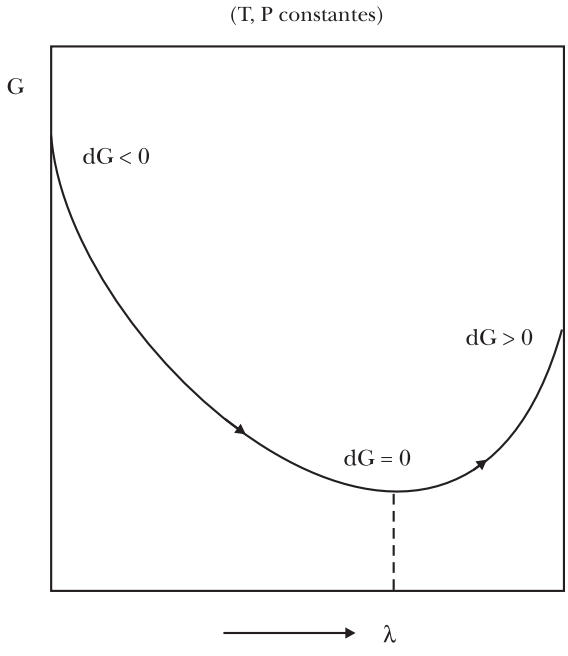


Figura 8.2 – Variação da energia de Gibbs com o avanço da transformação

Note-se que a noção de equilíbrio é relativa, pois cada par de valores de P e T determina um estado de equilíbrio. Portanto, qualquer modificação dos parâmetros P e T provocará ruptura no equilíbrio e evolução do sistema em direção ao novo estado de equilíbrio compatível com as novas condições.

8.8 – EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS FUNDAMENTAIS PARA TRANSFORMAÇÕES TERMELÁSTICAS DE UM SISTEMA ABERTO. POTENCIAL QUÍMICO

Tem-se tratado exclusivamente de sistemas *fechados* ou de *massa constante*, para os quais foi estabelecida a expressão da Primeira Lei

$$dU = dq + dw$$

na qual a variação de energia se deve apenas à troca de calor e trabalho com o meio externo.

Mas sistemas abertos podem trocar matéria com o meio externo e suas propriedades sofrem variações correspondentes. Assim, as diversas fases de um sistema heterogêneo são sistemas abertos, embora o sistema global seja fechado.

Considere-se um sistema homogêneo formado por dois ou mais componentes. Tal sistema se chama *solução* e pode ser uma fase capaz de trocar componentes com as fases vizinhas.

As equações (8.13) a (8.16) são válidas para transformações termelásticas de um sistema *fechado*. Para aplicá-las a uma fase ou solução aberta de c componentes, elas devem ser ampliadas

pela introdução dos números de móis dos componentes como variáveis independentes, na forma que segue:

$$U(S,V,n_1,\ldots,n_c) \qquad dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \tag{8.59}$$

$$H(S,P,n_1,\ldots,n_c) \qquad dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} dn_i \tag{8.60}$$

$$A(T,V,n_1,\ldots,n_c) \qquad dA = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i \tag{8.61}$$

$$G(T,P,n_1,\ldots,n_c) \qquad dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \tag{8.62}$$

Estas equações dão as variações dos potenciais termodinâmicos de um sistema homogêneo e aberto e são conhecidas como *equações de Gibbs*.

Considere-se a derivada parcial da equação (8.59). A esta quantidade Gibbs deu o nome de *potencial químico* do componente na solução considerada:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i \tag{8.63}$$

O potencial químico é, como se vê, uma propriedade intensiva do componente, pois sua dimensão é energia interna por mol, quando a entropia, o volume e a composição são mantidos constantes.

O potencial químico pode ser expresso também em função dos demais potenciais termodinâmicos (*H*, *A*, *G*), alterados, porém, os parâmetros, como será mostrado a seguir.

Introduzindo a notação μ_i na equação (8.59)

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.64}$$

Analogamente, para as equações (8.60), (8.61) e (8.62),

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.65}$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.66}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.67}$$

Portanto, o potencial químico definido por (8.63) apresenta-se como variável em todas as equações de Gibbs.

Comparando as equações (8.64) a (8.67) com as anteriores, (8.59) a (8.62), resulta que o potencial químico de um componente de uma solução pode ser expresso pela taxa de variação de um potencial termodinâmico com o número de móis, diferindo porém quanto aos parâmetros estabelecidos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{8.68}$$

A última derivada parcial, e unicamente esta, é uma *propriedade molar parcial* segundo a definição dada por Lewis, pois os parâmetros são temperatura, pressão e composição. O potencial químico de um componente de uma fase ou solução pode ser definido, portanto, como a energia de Gibbs molar parcial do componente:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \tilde{G}_i \tag{8.69}$$

O potencial químico, como qualquer propriedade molar parcial, depende dos parâmetros T, P, n_j. Não se deve esquecer que o potencial químico de um componente de uma solução *varia com a composição da solução*, além de sofrer a influência da temperatura e da pressão.

O potencial químico de uma substância pura é simplesmente a energia de Gibbs molar:

$$\mu = \frac{G}{n} = \overline{G} \tag{8.70}$$

e esta depende apenas da temperatura e da pressão.

8.9 – EQUAÇÕES DE GIBBS SOB FORMA INTEGRADA

Os potenciais termodinâmicos (*U*, *H*, *A*, *G*) são propriedades extensivas e, como tais, são funções homogêneas de primeiro grau em relação às variáveis extensivas que determinam o estado do sistema.

Considere-se, em primeiro lugar, a energia interna, *U*, que segundo a equação (8.64), é função das seguintes variáveis extensivas:

$$U(S, V, n_1, n_2, ..., n_c)$$

O teorema de Euler das funções homogêneas permite escrever para o valor da função *U*:

$$U = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} + \sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \tag{8.71}$$

Mas a mesma equação (8.64) mostra que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i$$

Introduzindo estas quantidades na equação (8.71),

$$U = TS - PV + \sum_i n_i\mu_i \tag{8.72}$$

O mesmo procedimento se aplica às funções

$$H(S, P, n_1, n_2, ..., n_c)$$

$$A(T, V, n_1, n_2, ..., n_c)$$

$$G(T, P, n_1, n_2, ..., n_c)$$

com a ressalva que *T* e *P* são variáveis intensivas. O resultado é o seguinte:

$$H = TS + \sum_i n_i\mu_i \tag{8.73}$$

$$A = -PV + \sum_i n_i\mu_i \tag{8.74}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i \tag{8.75}$$

Estas três equações podem também ser obtidas diretamente de (8.72) porque, por definição,

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = U - TS + PV$$

A equação (8.75) é um caso particular da expressão (1.72), isto é,

$$Z = \sum_i n_i Z_i$$

onde

$$\tilde{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

é uma propriedade molar parcial.

O potencial químico é uma propriedade molar parcial apenas em relação à energia de Gibbs, como foi visto na equação (8.68). As propriedades molares parciais de *U*, *H*, *A* e *S* não devem ser, portanto, confundidas com o potencial químico, pois são definidas pelas equações:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \tilde{U}_i \qquad U = \sum n_i \tilde{U}_i$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \tilde{H}_i \qquad H = \sum n_i \tilde{H}_i$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \tilde{A}_i \qquad A = \sum n_i \tilde{A}_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \tilde{S}_i \qquad S = \sum n_i \tilde{S}_i$$

8.10 – EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

A equação de Gibbs-Duhem, formulada na seção 1.21, é válida para qualquer dos potenciais termodinâmicos *U*, *H*, *A*, *G*. Contudo, convém deduzi-la particularmente com respeito à energia de Gibbs. Para isso, sejam consideradas novamente as equações:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.67}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i \tag{8.75}$$

Esta última dá, por diferenciação,

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.76}$$

Comparando a equação (8.67) com a (8.76), resulta:

$$-SdT + VdP = \sum_i n_i d\mu_i \tag{8.77}$$

que se reduz a

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (T, P) \tag{8.78}$$

quando temperatura e pressão permanecem constantes.

Para uma solução binária,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

ou

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \tag{8.79}$$

mostrando que os potenciais químicos dos componentes de uma solução não podem variar independentemente uns dos outros.

8.11 – ENERGIA DE GIBBS DE MUDANÇA DE FASE. POTENCIAL QUÍMICO COMO FATOR DE AÇÃO

Considere-se um sistema heterogêneo, constituído de *c* componentes e φ fases. Os componentes são numerados de 1 a *c* e as fases de (1) a (φ), como representado na Figura 8.3.

Um componente qualquer é representado por *i* e uma fase qualquer por (α).

$$i = 1, 2, ..., c$$

$$\alpha = (1), (2), ..., (\varphi)$$

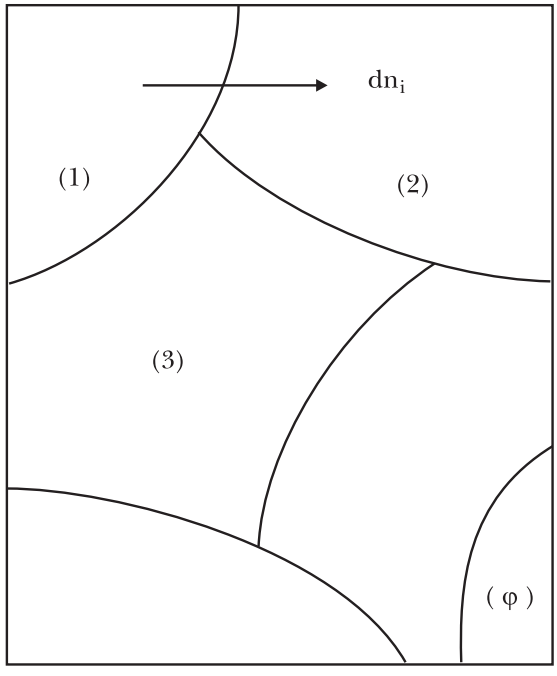


Figura 8.3 – Sistema heterogêneo

Outras premissas são a seguir estabelecidas.

O sistema heterogêneo é fechado, embora as fases sejam abertas à troca de componentes.

O sistema é constituído de fases "em grosso", de modo que a contribuição da energia interfacial para a energia do sistema é desprezível em relação à contribuição das próprias fases.

As superfícies interfaciais são deformáveis, diatérmicas e permeáveis a todos os componentes, de modo a permitir que se estabeleça um equilíbrio *mecânico, térmico e químico* entre as fases do sistema.

Qualquer fase do sistema fechado é um subsistema aberto ao qual se aplica a equação de Gibbs.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.67}$$

ou

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.80}$$

Entretanto, a condição de espontaneidade e equilíbrio

$$dG_{T,P} \leq 0 \tag{8.58}$$

só é válida para um sistema fechado e não se aplica, portanto, a cada uma das fases mas sim ao sistema *global fechado*, sujeito apenas a transformações termelásticas.

Suponha-se, numa primeira instância, que as fases (1) e (2) constituem um sistema fechado e que dn_i móis de um componente i se transferem da fase (1) à fase (2).

Em virtude da equação (8.80), esta transferência de substância produzirá, em cada uma das fases, a seguinte variação de energia de Gibbs:

$$dG^{(1)}_{T,P} = -\mu^{(1)}_i dn_i \qquad dG^{(2)}_{T,P} = -\mu^{(2)}_i dn_i$$

E para o sistema fechado, constituído das fases (1) e (2), tem-se

$$dG_{T,P} = dG^{(1)}_{T,P} + dG^{(2)}_{T,P}$$

$$dG_{T,P} = \left[\mu^{(2)}_i - \mu^{(1)}_i\right] dn_i \tag{8.81}$$

ou

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu^{(2)}_i - \mu^{(1)}_i = \Delta G \tag{8.82}$$

Vê-se que a taxa de variação da energia livre com a transferência do componente entre duas fases é, em cada instante, igual à diferença ou desnível ΔG do potencial químico do componente nas duas fases, em dadas condições de temperatura, pressão e composição (pois a transferência dn_i não produz variação sensível da composição).

A quantidade ΔG é chamada energia de Gibbs de mudança de fase, uma das grandezas genericamente definidas na seção 1.25. Ela pode ser considerada como a variação de energia de Gibbs provocada pela transferência de um mol do componente entre fases limítrofes, numa quantida-

de tão grande do sistema que a transformação correspondente não acarrete variação apreciável da composição.

Na realidade, ΔG varia à medida que a transferência progride porque o potencial químico do componente vai-se alterando com a mudança de composição das fases.

Três situações podem ser consideradas em relação à equação (8.82):

1) $dG_{T,P} < 0 \quad \mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)} \qquad \Delta G < 0 \qquad (1) \rightarrow (2)$

2) $dG_{T,P} = 0 \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \qquad \Delta G = 0 \qquad (1) \gg (2)$

3) $dG_{T,P} > 0 \quad \mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)} \qquad \Delta G > 0 \qquad (1) \leftarrow (2)$

Num diagrama como o da Figura 8.2, as três situações correspondem, sucessivamente, ao ramo descendente, ao mínimo e ao ramo ascendente da curva.

No ramo descendente da curva $dG < 0$ e $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$: a transferência é espontânea.

À medida que a transferência progride $\mu_i^{(1)}$ diminui e $\mu_i^{(2)}$ aumenta até que o equilíbrio é atingido no ponto mínimo da curva, quando $dG = 0$ e

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \qquad (T, P) \tag{8.83}$$

Daí por diante, a transferência de (1) para (2) é um processo "forçado", pois no ramo ascendente da curva $dG > 0$ e $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}$. Isso significa que sempre que $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}$ o componente se transfere espontaneamente da fase (2) para a fase (1).

O potencial químico é uma propriedade intensiva e o desnível de potencial químico de um componente entre fases vizinhas

$$\Delta G = \mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}$$

é um fator de ação para o transporte de massa, da mesma forma como um desnível de temperatura ΔT é um fator de ação para a transferência de calor e um desnível de pressão ΔP é um fator de ação para a transferência de trabalho mecânico.

Pode-se dizer, também, que o potencial químico condiciona o equilíbrio químico, da mesma forma como a temperatura determina o equilíbrio térmico e a pressão, o equilíbrio mecânico.

8.12 – EQUILÍBRIO EM UM SISTEMA HETEROGÊNEO DE DIVERSOS COMPONENTES

Viu-se que num sistema difásico em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \qquad (T, P) \tag{8.83}$$

Esta condição pode ser generalizada para um número qualquer de fases, pois, para haver equilíbrio, é necessário que

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(\varphi)} \qquad (T, P) \tag{8.84}$$

Portanto, num sistema heterogêneo em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, *o potencial químico de cada um dos componentes é o mesmo em todas as fases.*

Esse equilíbrio não depende da extensão das fases nem das quantidades absolutas dos componentes, mas unicamente da composição das fases, pois é a composição (expressa, por exemplo, em frações molares) que determina o potencial químico de cada componente quando T e P permanecem inalteráveis.

O equilíbrio de um sistema heterogêneo consiste, portanto, na simultaneidade de três espécies de equilíbrio: equilíbrio térmico, determinado pela igualdade de temperatura de todas as fases; equilíbrio mecânico, dado pela igualdade de pressão em todas as fases; e o equilíbrio químico, que consiste na igualdade de potencial químico de cada componente em todas as fases.

Em resumo,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = ... = T^{(\varphi)} = T$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = ... = P^{(\varphi)} = P$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = ... = \mu_i^{(\varphi)} = \mu_i \qquad (i = 1, 2,..., c)$$

Vê-se que as variáveis intensivas a considerar num sistema heterogêneo em equilíbrio são as mesmas e idênticas em todas as fases:

$$T, P, \mu_1, \mu_2,..., \mu_i$$

Por outro lado, as propriedades extensivas das diversas fases se adicionam para dar as propriedades do sistema global. Então a equação de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (8.67)$$

é aplicada não só a cada uma das fases, mas também ao sistema global, desde que, neste último caso, se entenda que

$$S = \sum_i S_i^{(\alpha)}$$

$$V = \sum_i V_i^{(\alpha)}$$

$$dn_i = \sum_i dn_i^{(\alpha)}$$

8.13 – EQUILÍBRIO ENTRE FASES DE SISTEMA PURO

O potencial químico de uma substância pura depende apenas da temperatura e da pressão, pois a composição é invariável:

$$\mu\,(T, P)$$

Para um mol de substância pura, a equação (8.16) dá

$$d\overline{G} = -\,\overline{S}\,dT + \overline{V}dP$$

ou

$$d\mu = -\,\overline{S}\,dT + \overline{V}dP \tag{8.85}$$

Desta última, obtém-se

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\overline{S} \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \overline{V}$$

Vê-se que o potencial químico de uma substância diminui com a temperatura e aumenta com a pressão. A taxa de variação do potencial químico com a temperatura e com a pressão é muito maior na fase gasosa do que na líquida e maior nesta que na fase sólida devido a

$$\overline{S}^{(g)} > \overline{S}^{(l)} > \overline{S}^{(s)} \qquad \overline{V}^{(g)} > \overline{V}^{(l)} > \overline{V}^{(s)}$$

Se os valores da função $\mu\,(T, P)$ forem lançados num diagrama de coordenadas μ , T, P, obtém-se para cada fase uma superfície cujos pontos representam os valores do potencial químico em diferentes condições de temperatura e pressão (Figura 8.4). No mesmo diagrama, os pontos de intersecção entre duas superfícies de potencial químico representam estados de equilíbrio entre as fases, isto é, estados em que

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}$$

Fixando-se a pressão, o potencial químico será função apenas da temperatura e sua variação poderá ser representada num diagrama $\mu - T$ obtido pela seção das superfícies de potencial químico por um plano perpendicular ao eixo das pressões (Figura 8.5).

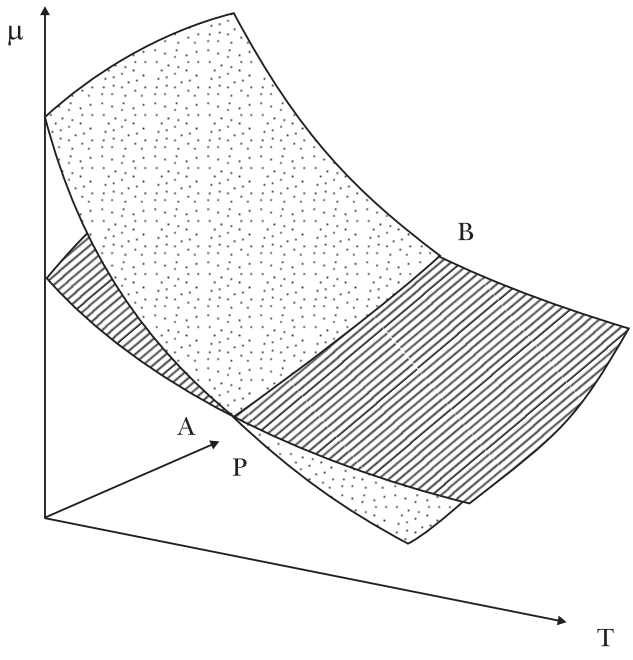


Figura 8.4 – Superfícies de potencial químico em fases distintas de uma substância

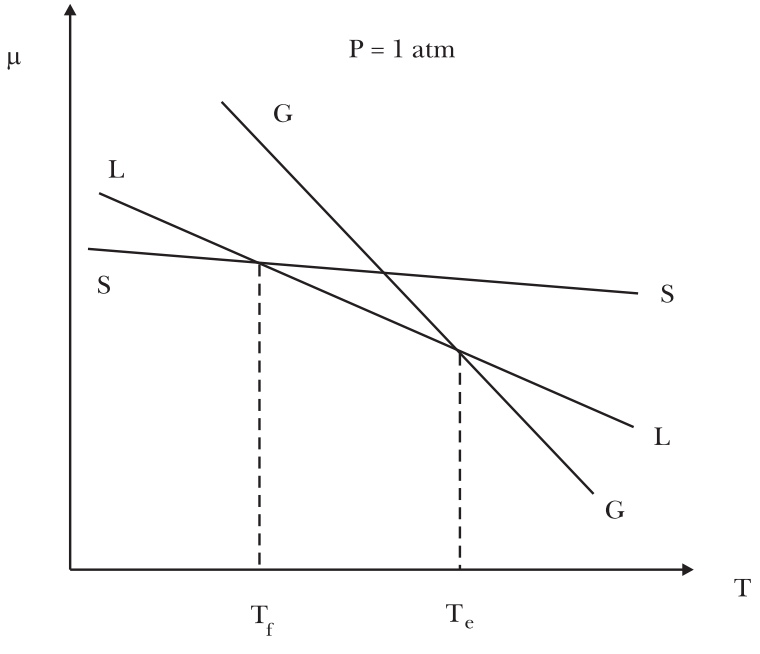


Figura 8.5 – Variação do potencial químico com a temperatura em fases distintas de uma substância sob pressão constante

Nessas condições, haverá uma única temperatura em que o potencial químico de uma substância é o mesmo em fases diferentes. Então, se a pressão de equilíbrio for fixada em 1 atm, a temperatura de equilíbrio sólido-líquido será a temperatura normal[9] de fusão, T_f^0, enquanto a temperatura de equilíbrio líquido-vapor será a temperatura normal de ebulição, T_e^0.

Considere-se a água, cuja temperatura de fusão, sob a pressão de 1 atm, é de 0°C = 273,15 K.

A mudança de fase

$$H_2O\ (s) = H_2O\ (l)$$

é acompanhada de uma variação de energia de Gibbs

$$\Delta G = \mu^{(l)} - \mu^{(s)}$$

podendo-se distinguir três casos, conforme a temperatura do sistema (Figura 8.5):

1) T = 273,15 $\quad \mu^{(l)} = \mu^{(s)} \quad \Delta G = 0 \quad H_2O\ (s) \gg H_2O\ (l)$

2) T > 273,15 $\quad \mu^{(l)} < \mu^{(s)} \quad \Delta G < 0 \quad H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l)$

3) T < 273,15 $\quad \mu^{(l)} > \mu^{(s)} \quad \Delta G > 0 \quad H_2O\ (s) \leftarrow H_2O\ (l)$

Na temperatura de fusão, o sistema difásico está em equilíbrio, pois o potencial químico da substância é o mesmo nas duas fases. Nessas condições, a transferência de substância de uma fase à outra é um processo reversível, a temperatura e pressão constantes, que não acarreta variação de energia de Gibbs.

A temperaturas superiores à de fusão, o potencial químico da substância, na fase sólida, é maior que na fase líquida; por isso, a fusão é um processo espontâneo, acompanhado de uma queda de energia de Gibbs.

A temperaturas inferiores à de fusão, o potencial químico da substância, na fase sólida, é menor que na fase líquida; por isso, a fusão será acompanhada de aumento de energia de Gibbs. O processo espontâneo é agora o inverso da fusão, isto é, a solidificação.

A Figura 8.5 mostra que, num dado intervalo de temperatura, a fase estável é aquela em que o potencial químico da substância é o mais baixo.

8.14 – CONTRIBUIÇÃO DE ΔH E ΔS PARA O VALOR DE ΔG

A função de Gibbs é uma propriedade composta, pois

$$G = H - TS$$

e, da mesma forma, tem-se para o potencial químico de uma substância pura

[9] Quando a pressão considerada for igual a 1 atmosfera, usa-se a temperatura normal de fusão e de ebulição, reservando a denominação temperatura padrão de fusão e de ebulição para quando a pressão considerada for igual a 1 bar (1 bar = 10^5 Pa).

$$\mu = \bar{H} - T\bar{S} \tag{8.86}$$

Por isso, a diferença de potencial químico de uma substância em fases distintas, a mesma temperatura e pressão, será

$$\mu^{(2)} - \mu^{(1)} = \bar{H}^{(2)} - \bar{H}^{(1)} - T[\bar{S}^{(2)} - \bar{S}^{(1)}]$$

ou

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8.87}$$

Vê-se, então, que a energia de Gibbs de mudança de fase, ΔG, é determinada pela entalpia de mudança de fase, ΔH(calor de fusão, vaporização etc.), e pela entropia de mudança de fase, ΔS.

As quantidades ΔH e ΔS são sempre positivas em processos como fusão, vaporização e sublimação. Todavia, as suas contribuições para o valor de ΔG têm sinal oposto e tais processos serão espontâneos nas temperaturas que nos dão $T\Delta S > \Delta H$ porque então $\Delta G < 0$.

Considere-se novamente a fusão da água

$$H_2O\ (s) = H_2O\ (l)$$

examinada à luz da equação (8.87).

Aqui também três casos podem ser distinguidos, conforme a temperatura do sistema (Figura 8.6):

1) $T = 273{,}15$ $\quad T\Delta S = \Delta H$ $\quad \Delta G = 0$ $\quad H_2O\ (s) \gg H_2O\ (l)$

2) $T > 273{,}15$ $\quad T\Delta S > \Delta H$ $\quad \Delta G < 0$ $\quad H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l)$

3) $T < 273{,}15$ $\quad T\Delta S < \Delta H$ $\quad \Delta G > 0$ $\quad H_2O\ (s) \leftarrow H_2O\ (l)$

Como ΔH e ΔS são praticamente independentes da temperatura, na vizinhança de 273 K, o sinal de ΔG fica determinado exclusivamente pela temperatura.

Considere-se, agora, a vaporização da água (Figura 8.7). O equilíbrio da água líquida com o seu vapor a pressão de 1 atm só é possível na temperatura 100°C = 373,15 K.

Pergunta-se, então, se será possível converter água líquida em vapor de 1 atm não a 100°C mas a 25°C, sendo dados, nessa temperatura,

$$\Delta H_{298} = 44{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1} \qquad \Delta S_{298} = 118{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 44000 - 298 \times 118{,}8 = 8598\ \text{J.mol}^{-1}$$

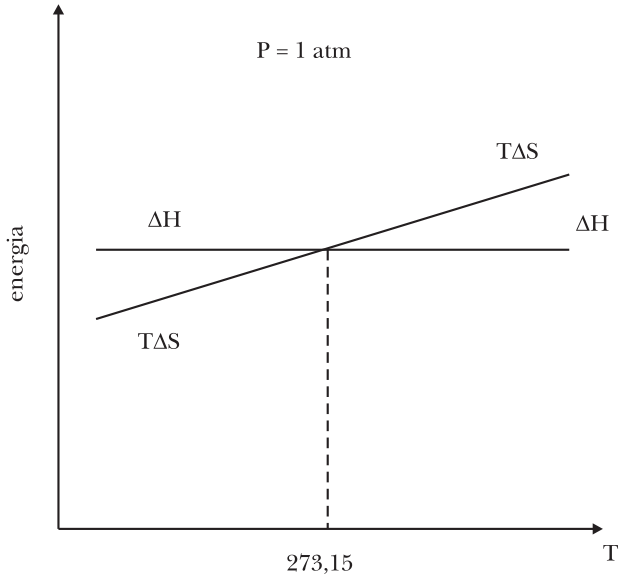


Figura 8.6 – Variação de ΔH e $T\Delta S$ com a temperatura para o equilíbrio de fusão da água

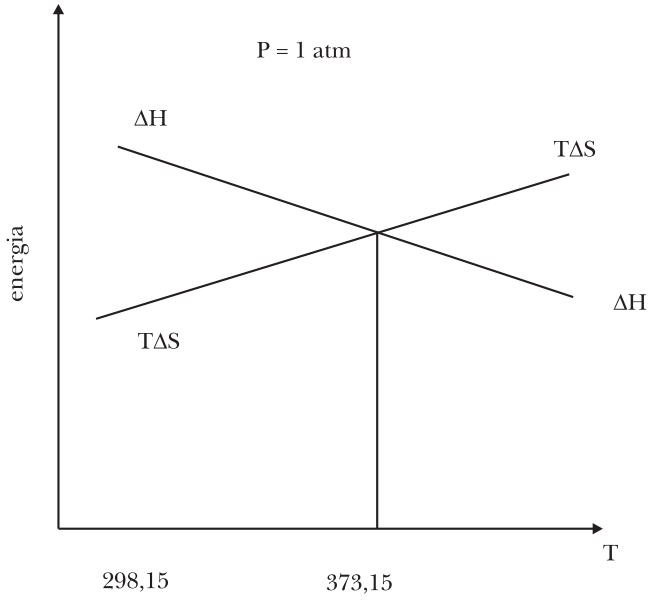


Figura 8.7 – Variação de ΔH e $T\Delta S$ com a temperatura para o equilíbrio de vaporização da água

Verifica-se que a conversão indicada não é possível, sendo espontânea a conversão inversa (condensação do vapor de água), porque, então,

$$\Delta G = -8598 \text{ J.mol}^{-1}$$

Exemplo 8.2

Um mol de benzeno vaporiza em sua temperatura de ebulição, que é de 80,2°C sob a pressão de 1 atm. O calor de vaporização do benzeno, nessas condições, é 395 J.g^{-1}. Calcular q, w, ΔH, ΔU, ΔS, ΔA, ΔG.

Trata-se de um processo em equilíbrio (reversível) a temperatura e pressão constantes.

$$q_r = 78 \text{ x } 395 = 30810 \text{ J}$$

$$w_r = -P\,[V^{(g)} - V^{(l)}] \approx -PV^{(g)} = -nRT = -1 \text{ x } 8{,}314 \text{ x } 353{,}2 = -2936{,}5 \text{ J}$$

$$\Delta H_P = q_P = q_r = 30810 \text{ J}$$

$$\Delta U_P = \Delta H_P - P\Delta V = 30810 - 2936{,}5 = 27873{,}5 \text{ J}$$

$$\Delta S_T = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{30810}{353{,}2} = 87{,}23 \text{ J.K}^{-1}$$

$$dA = -SdT - PdV \qquad dA_T = -PdV \qquad \Delta A_T = -P\,[V^{(g)} - V^{(l)}]$$

$$\Delta A_T = -2936{,}5$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad dG_{T,P} = 0 \qquad \Delta G_{T,P} = 0$$

Ver também que, sendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G_{T,P} = 30810 - 353{,}2 \text{ x } 87{,}23 = 0$$

ou ainda

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(PV) = \Delta A + P\Delta V = -2936{,}5 + 2936{,}5 = 0$$

Observação: se a vaporização ocorrer ainda sob a pressão de 1 atm porém na temperatura de 100°C, por exemplo, o processo será espontâneo (irreversível) e ΔG será negativo. De fato, admitindo que ΔH e ΔS possuem, a 100°C, o mesmo valor que a 80,2°C,

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S = 30810 - 373 \text{ x } 87{,}23 = -1726{,}8 \text{ J}$$

8.15 – EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

Considere-se novamente a condição de equilíbrio entre fases de uma substância pura:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \qquad (T, P) \tag{8.84}$$

Se a pressão for alterada para $P + dP$, o equilíbrio só se manterá se a temperatura for igualmente alterada para um valor $T + dT$ tal que os acréscimos de potencial químico da substância sejam iguais nas duas fases:

$$\mu^{(1)} + d\mu^{(1)} = \mu^{(2)} + d\mu^{(2)} \qquad (T + dT;\ P + dT)$$

ou

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

Este deslocamento infinitesimal do equilíbrio é feito ao longo de uma linha de intersecção *AB* (Figura 8.4) representativa dos estados de equilíbrio entre as fases.

Os acréscimos infinitesimais de potencial químico produzidos por acréscimos infinitesimais de pressão e de temperatura são dados pela equação (8.85), devendo-se ter

$$-\overline{S}^{(1)}\,dT + \overline{V}^{(1)}\,dP = -\overline{S}^{(2)}\,dT + \overline{V}^{(2)}\,dP$$

$$[\overline{S}^{(2)} - \overline{S}^{(1)}]\,dT = [\overline{V}^{(2)} - \overline{V}^{(1)}]\,dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}^{(2)} - \overline{S}^{(1)}}{\overline{V}^{(2)} - \overline{V}^{(1)}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}} \tag{8.88}$$

Entretanto, para duas fases em equilíbrio,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

e, em virtude disso,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta\overline{V}} \tag{8.89}$$

Esta equação, estabelecida por Clapeyron (1834), dá a taxa de variação da pressão com a temperatura, em torno de uma temperatura T de equilíbrio entre duas fases de uma substância pura. Vê-se que este coeficiente fica determinado por esta temperatura e pelos desníveis de entalpia $\Delta\overline{H}$ e de volume $\Delta\overline{V}$, por mol de substância, entre as fases em equilíbrio na temperatura T.

Os estados de equilíbrio de uma substância pura podem ser descritos num diagrama $P-T$. As curvas *OA, OB* e *OC* dão as condições de temperatura e de pressão em que duas fases podem coexistir em equilíbrio (Figura 8.8).

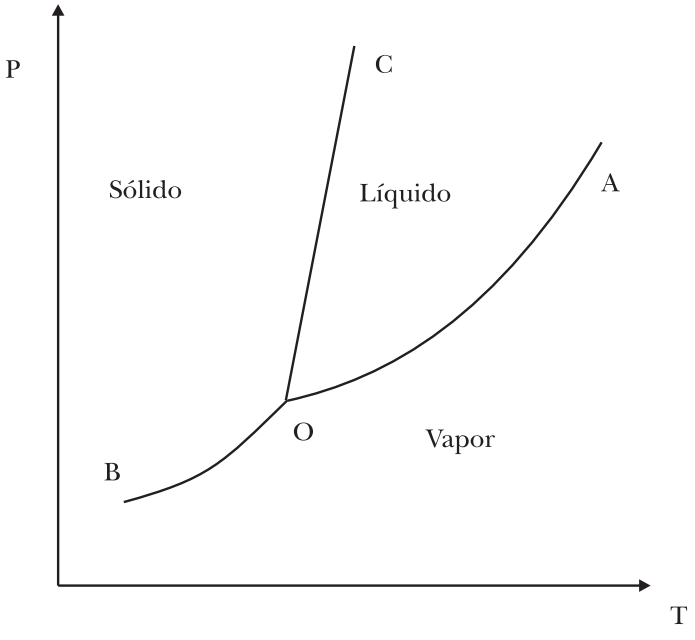


Figura 8.8 – Equilíbrio entre fases de uma substância pura

A equação de Clapeyron dá, em cada ponto de uma curva, a inclinação respectiva (dP/dT) em função de $\Delta\overline{H}$ e $\Delta\overline{V}$ e da temperatura T correspondente a este ponto. Nos processos de vaporização, sublimação e fusão, $\Delta\overline{H}$ e $\Delta\overline{V}$ são sempre quantidades positivas e, por isso, em todas as curvas de equilíbrio, *OA, OB* e *OC*, o coeficiente angular dP/dT é positivo, isto é, a pressão de equilíbrio aumenta com a temperatura de equilíbrio.

Há, contudo, poucas exceções para o equilíbrio líquido-sólido. É o caso da água, em que a fusão é acompanhada de contração de volume $(\Delta\overline{V} < 0)$ e $dP/dT < 0$; a curva de fusão *OC* apresenta-se inclinada para a esquerda.

8.16 – A REGRA DAS FASES

Considere-se novamente um sistema heterogêneo, constituído de φ fases e c componentes, em equilíbrio térmico, mecânico e químico (Figura 8.3).

O estado termodinâmico desse sistema ficará conhecido quando, além da temperatura T e da pressão P, que são as mesmas em todas as fases, for dada também a composição de cada uma das φ fases:

$$T, P, (x_1, x_2,..., x_c)^{(1)}, ..., (x_1, x_2,..., x_c)^{(\varphi)} \tag{8.90}$$

Estas variáveis de estado são todas intensivas e o seu número será

$$n = 2 + \varphi\, c \tag{8.91}$$

Todavia, num sistema em equilíbrio, essas variáveis não são todas independentes entre si, porque arbitradas algumas, as demais ficam determinadas. Ao número mínimo de variáveis independentes que devem ser especificadas para que as demais fiquem também determinadas dá-se o nome de *variança ou graus de liberdade*.

A regra das fases, estabelecida por Gibbs (1876), mostra que a variança de um sistema aumenta com o número de componentes e diminui com o número de fases.

Para determinar a variança, é preciso verificar quais as relações de dependência existentes entre as n variáveis de estado especificadas na equação (8.90).

Em primeiro lugar, a soma das frações molares dos componentes é igual à unidade em cada uma das fases,

$$\sum_{\alpha} x_i^{(\alpha)} = 1 \qquad\qquad \alpha = (1), (2),...,(\varphi) \tag{8.92}$$

o que dá φ relações deste tipo.

Em segundo lugar, tem-se a igualdade de potencial químico de cada um dos componentes em cada uma das fases,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = ... = \mu_i^{(\varphi)} \qquad\qquad i = 1, 2,..., c \tag{8.93}$$

o que dá mais $(\varphi - 1)$ relações para cada componente ou $c\,(\varphi - 1)$ relações para os c componentes.

Note-se que a relação de igualdade entre os potenciais químicos implica uma interdependência entre as variáveis de composição das diversas fases, porque, a T e P constantes, o potencial químico de um componente de uma fase depende apenas da composição da fase.

Em terceiro lugar, se os componentes do sistema forem reativos entre si, é possível haver um certo número, r, de reações químicas independentes; ao atingir o equilíbrio químico, as concentrações dos componentes ficam inter-relacionadas pelas constantes de equilíbrio das reações possíveis.

Portanto, em sistemas de componentes quimicamente ativos, o equilíbrio químico determina r relações de dependência, sendo uma para cada reação química independente.

O número total de relações entre as variáveis de estado será:

$$z = \varphi + c\,(\varphi - 1) + r \tag{8.94}$$

A diferença entre o número n de variáveis e o número z de relações entre essas variáveis dá o número de graus de liberdade do sistema em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes.

$$L = 2 + \varphi\ c - [\varphi + c\ (\varphi - 1) + r]$$

$$L = (c - r) + 2 - \varphi \tag{8.95}$$

Em sistemas de componentes quimicamente inertes, $r = 0$ e

$$L = c + 2 - \varphi \tag{8.96}$$

Quando se escreve a condição (8.93) está implícita a presença de cada componente em todas as fases. Contudo, as nossas conclusões não serão afetadas se, por exemplo, um componente i estiver ausente de uma fase α por ser insolúvel nela.

Nesse caso, uma das equações cai em (8.93), mas outra condição deve ser acrescentada, exprimindo a insolubilidade de i na fase α, isto é,

$$x_i^{(\alpha)} = 0$$

Assim, o número de condições fica inalterado e a regra das fases permanece válida. O exemplo mais simples de equilíbrio entre fases é o de uma substância pura. Nesse caso, a equação (8.96) dá

$$L = c + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

e como o número mínimo de fases é $\varphi = 1$, o número máximo de graus de liberdade será $L = 2$.

Isso significa que, no máximo, duas variáveis são necessárias para descrever todos os estados de equilíbrio de um sistema simples e esses estados podem ser representados pelos pontos de um plano limitado por duas coordenadas ortogonais, como o da Figura 8.8.

Se $\varphi = 1$, $L = 2$ e os estados de equilíbrio são representados pelos pontos das áreas sólido, líquido e gás, os quais só ficam determinados quando temperatura e pressão forem especificadas; o sistema é divariante.

Se $\varphi = 2$, $L = 1$ e os estados de equilíbrio são representados pelos pontos das curvas *AO, OB, OC*, ao longo das quais duas fases coexistem em equilíbrio e $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$. Vê-se que, fixada a temperatura de equilíbrio, fica determinada a pressão de equilíbrio e vice-versa; o sistema é monovariante.

Se $\varphi = 3$, $L = 0$ e o único estado de equilíbrio possível é representado pelo ponto *O*, resultante da intersecção das curvas *AO, OB, OC*, no qual as três fases coexistem em equilíbrio e $\mu^{(s)} = \mu^{(l)} = \mu^{(g)}$. O ponto *O* é conhecido como ponto triplo, característico da substância particular considerada. A coexistência das três fases em equilíbrio determina a temperatura e a pressão, não restando nenhum grau de liberdade; o sistema é nulivariante.

8.17 – POTENCIAL QUÍMICO E PRESSÃO

Sabe-se que para um mol de uma substância pura,

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \tag{8.85}$$

Se a temperatura for mantida constante, todas as transformações da substância se verificam sobre uma isoterma e

$$d\mu = \bar{V}dP \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \tag{8.97}$$

Vê-se que o potencial químico de uma substância sempre aumenta com a pressão e que esta influência é considerável nos gases, mas muito menor nas fases condensadas, porque o volume molar dos líquidos e dos sólidos é muito inferior ao volume molar dos gases.

A variação isotérmica do potencial químico entre duas pressões é obtida por integração da equação (8.97), o que exige o conhecimento da função $\bar{V}(P)$ na temperatura considerada:

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}(P)dP$$

A relação $\bar{V}(P)$ é calculada por intermédio da equação de estado da substância considerada ou por meio dos dados V, P, T obtidos experimentalmente. No primeiro caso, tem-se uma integração analítica; no segundo, uma integração gráfica.

Considere-se inicialmente o caso mais simples, um *gás ideal*, cuja equação de estado é $\bar{V} = RT/P$. Substituindo na equação (8.97),

$$d\mu = \bar{V}dP = RTd\ln P \tag{8.98}$$

Em processos isotérmicos, tem-se, por integração,

$$\mu = RT\ln P + k \tag{8.99}$$

onde k é uma constante de integração que só depende da temperatura considerada.

Se a pressão passa de P_1 a P_2, o potencial químico do gás ideal sofre a variação

$$\mu_2 - \mu_1 = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{8.100}$$

Mas as variações de potencial químico de uma substância, numa dada temperatura, podem ser referidas a um estado-padrão da substância, a ser arbitrado, no qual a pressão é P^0 e o potencial químico é μ^0:

$$\mu - \mu_0 = RT\ln\frac{P}{P_0} \tag{8.101}$$

A razão P/P^0 é um número puro e a dimensão da equação (8.101) é energia.mol^{-1}. Como estado-padrão de um gás ideal, toma-se o gás sob *a pressão de 1 bar* na temperatura considerada. Se a pressão for medida em bar,

$$\frac{P}{P^0} = \frac{P}{1} = P$$

onde P é ainda um número sem dimensão.

Com a escolha desse estado-padrão, a equação (8.101) torna-se:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \tag{8.102}$$

Essa equação mostra que o potencial químico de um gás ideal, numa determinada temperatura, é dado pela soma de duas parcelas: a primeira só depende da temperatura considerada, pois μ^0 é definido para 1 bar; a segunda depende também da pressão, podendo ser aditiva, quando $P > 1$ bar ou subtrativa quando $P < 1$ bar.

A diferença $\mu - \mu^0$ é representada no diagrama da Figura 8.9 mediante unidades de RT (energia.mol^{-1}) em função da pressão. Essa diferença é nula quando $P = 1$ bar, mas tende a $-\infty$ quando $P \rightarrow 0$. Sendo uma propriedade composta, expressa por

$$\mu = \bar{H} - T\bar{S} \tag{8.86}$$

compreende-se que o potencial químico possa assumir valores negativos a pressões reduzidas. Quando a pressão diminui, aumenta a entropia do gás ideal, ao passo que a entalpia se mantém inalterada.

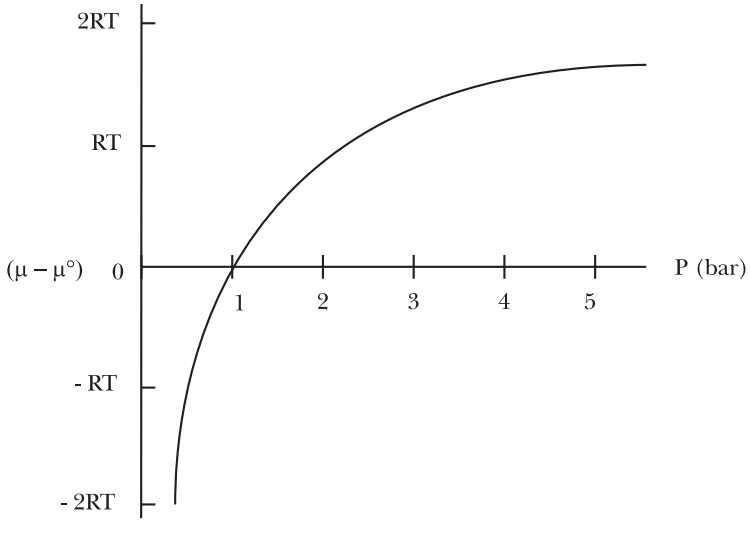


Figura 8.9 – Variação do potencial químico de um gás ideal com a pressão

8.18 – POTENCIAL QUÍMICO, FUGACIDADE E ATIVIDADE

Considere-se agora uma substância real qualquer. A equação de estado é, então, altamente individual e inclui constantes que dependem da natureza química da substância. Por isso, a integração analítica ou gráfica da equação (8.97) é laboriosa e o resultado é *particular* para cada substância.

Para contornar esta dificuldade, Lewis (1901) definiu uma nova propriedade intensiva chamada *fugacidade* (f), que está relacionada com o potencial químico da mesma forma que a pressão de um gás ideal está relacionada com o seu potencial químico.

Trata-se de um artifício que consiste em generalizar a equação (8.98) para todas as substâncias, nela substituindo a pressão, P, pela fugacidade, f, com o que se ocultam, nesta última, as diferenças de comportamento entre as substâncias reais e os gases ideais. Tem-se, então, como equação de definição da fugacidade:

$$d\mu = \bar{V}\,dP = RT\,d\ln f \tag{8.103}$$

Comparando essa equação com a (8.98), vê-se que a fugacidade de um gás ideal se confunde com a pressão, de sorte que a fugacidade de um gás real tende para P quando P tende para zero:

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{f}{P}\right) = 1 \tag{8.104}$$

A integração da equação (8.103) dá

$$\mu = RT\ln f + k \tag{8.105}$$

onde k é uma constante de integração que só depende da natureza química da substância e da temperatura considerada. Já se sabe que, no caso de duas fases de uma substância estarem em equilíbrio, o potencial químico da substância será o mesmo em ambas, *acrescentando-se, agora, que o mesmo se pode dizer da fugacidade*:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \tag{8.84}$$

$$f^{(1)} = f^{(2)} \tag{8.106}$$

Por isso, a fugacidade de um líquido ou de um sólido é igual à do respectivo vapor que está em equilíbrio na temperatura considerada.

A fugacidade, como o potencial químico, é um fator de ação que exprime a tendência da substância migrar, fugir ou escapar de uma para outra fase. Mas a fugacidade tem, sobre o potencial químico, a vantagem de não assumir valores negativos.

Em resumo, a fugacidade de um gás relaciona-se à sua pressão; a fugacidade de um líquido ou de um sólido, à respectiva pressão de vapor e a fugacidade de um componente de uma solução, à sua concentração, como será mostrado oportunamente.

Deve-se a Lewis, também, o conceito de *atividade*.

A variação de potencial químico de uma substância entre dois estados situados sobre a mesma isoterma será

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \tag{8.107}$$

Se a variação for referida a um estado-padrão da substância,

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \tag{8.108}$$

onde μ^0 e f^0 referem-se ao estado-padrão a ser arbitrado.

A razão f/f^0 é um número sem dimensão que representa a fugacidade da substância no estado atual, medida em relação à do estado-padrão. A esta quantidade, Lewis deu o nome de atividade:

$$a = \frac{f}{f^0} \tag{8.109}$$

Com esta nova função, a equação (8.108) é escrita:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \tag{8.110}$$

que tem a mesma forma da (8.102).

Essa expressão, absolutamente geral, dá o potencial químico de qualquer substância pura, seja gás, líquido ou sólido. Ela permite definir o estado-padrão de uma substância como o *estado de atividade unitária*, pois

$$\mu = \mu^0 \text{ quando } a = \frac{f}{f^0} = 1$$

Vê-se, igualmente, que o potencial químico é dado pela soma de dois termos: o primeiro, μ, só depende da temperatura considerada e da natureza química da substância; o segundo depende da temperatura e da atividade (ou da fugacidade, porque f^0 é constante numa dada temperatura). Numa transformação isotérmica, μ^0 se mantém inalterável mas $RT \ln a$ varia com a atividade.

Por fim, com relação ao equilíbrio entre duas fases, a igualdade de potencial químico implica igualdade de atividade se o estado-padrão escolhido for o mesmo nas duas fases. Nesse caso,

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$

e

$$a^{(1)} = a^{(2)} \tag{8.111}$$

8.19 – DETERMINAÇÃO DA FUGACIDADE DE UM GÁS

Viu-se que fugacidade e pressão são quantidades idênticas nos gases ideais e que esta identidade desaparece na região do comportamento real (Figura 8.10). Todavia, uma relação de dependência entre ambas é mantida e a fugacidade, como a pressão, pode ser expressa em bar.

Além disso, por consenso geral, toma-se como estado-padrão dos gases o estado de fugacidade unitária, de modo que a atividade e fugacidade são quantidades idênticas no caso de gases. Assim, se $f^0 = 1$ bar,

$$a = \frac{f}{f^0} = \frac{f}{1\,\text{bar}} = f \tag{8.112}$$

e a equação (8.110) passa a

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f \tag{8.113}$$

que tem a mesma forma da (8.102).

Essa equação (8.113) não pode ser empregada nos cálculos da constante de equilíbrio e da afinidade química, a menos que se saiba calcular a fugacidade do gás em função da pressão medida no manômetro.

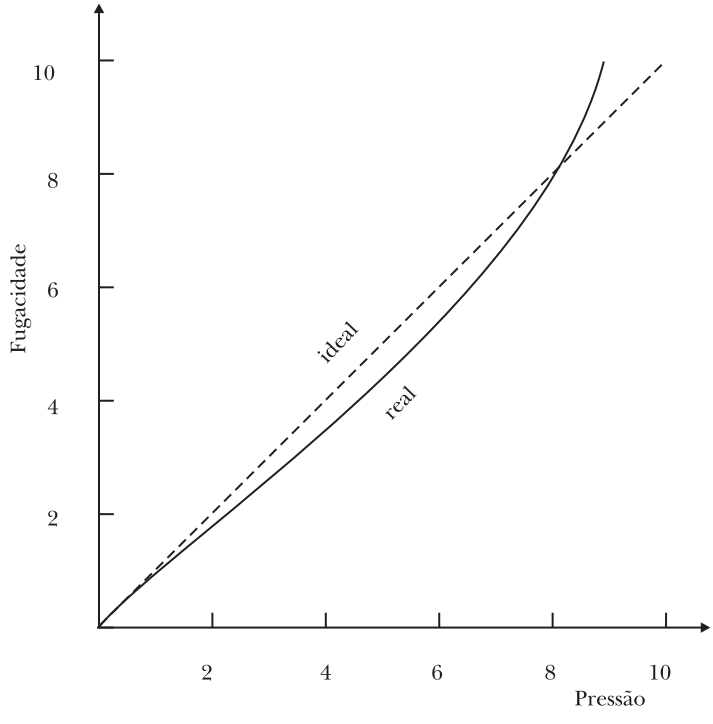


Figura 8.10 – Variação da fugacidade de um gás com a pressão

Fugacidade e pressão podem ser relacionadas mediante um fator empírico, conhecido como *coeficiente de fugacidade*:

$$f = \gamma P \text{ ou } \quad \gamma = \frac{f}{P} \tag{8.114}$$

Esse fator varia com a pressão e a temperatura

$$\gamma\,(T, P)$$

mas pode ser determinado em cada estado do gás. É evidente que $\gamma \to 1$ quando $P \to 0$, segundo já se viu em (8.104).

A determinação do coeficiente de fugacidade é feita por integração gráfica ou por integração analítica da equação (8.103). No primeiro caso deve-se dispor dos dados empíricos relativos ao comportamento *P, V, T* do gás em questão; no segundo, emprega-se uma equação de estado, devendo ser conhecidas as constantes características do gás.

1) *Integração gráfica*

Escreve-se novamente a equação

$$\bar{V}\,dP = RT\,d\ln f \tag{8.103}$$

ou

$$d\ln f = \frac{\bar{V}}{RT}\,dP$$

Subtraindo de ambos os membros a quantidade $d\ln P$, obtém-se:

$$d\ln f - d\ln P = \frac{\bar{V}}{RT}\,dP - d\ln P$$

$$d\ln\frac{f}{P} = \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right)dP \tag{8.115}$$

Integrando entre os limites de pressão zero e P,

$$\int_0^P d\ln\frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right)dP \tag{8.116}$$

Mas, no limite inferior, $f/P = 1$ e $\ln 1 = 0$, resultando

$$\ln\frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right)dP \tag{8.117}$$

Dispondo dos dados experimentais *P*, *V*, *T* do gás problema, pode-se construir um gráfico (Figura 8.11) em que a quantidade $(\bar{V}/RT - 1/P)$ é lançada na ordenada e *P* na abscissa. A área sob a curva, entre a pressão nula e a pressão *P* considerada, numa dada temperatura, representa $\ln (f/P) = \ln\gamma$ do gás na pressão *P* e temperatura *T* considerada.

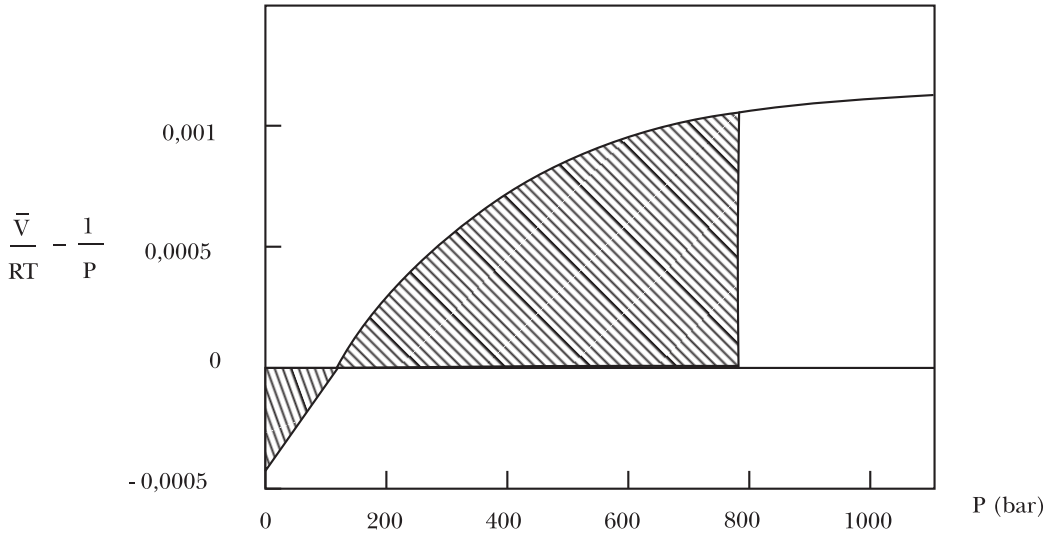


Figura 8.11 – Integração gráfica que dá a fugacidade do N_2 na pressão de 800 bar na temperatura de 0°C

O diagrama da Figura 8.11 refere-se ao nitrogênio na temperatura de 0°C. Nota-se que a área é negativa a baixas pressões, enquanto $\gamma < 1$, mas se torna positiva a pressões mais elevadas, quando γ se torna superior à unidade. A área hachurada do diagrama dá o valor do logaritmo de γ na pressão de 800 bar.

No caso de um gás ideal, $\bar{V}/RT = 1/P$ e a equação (8.117) dá $f/P = 1$, como era de se esperar.

Os dados empíricos relativos ao comportamento *P*, *V*, *T* de um gás podem ser expressos por meio de um fator de compressibilidade que, como se sabe, é definido pela equação:

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Os valores de *z*, em cada temperatura e a diversas pressões, encontram-se reunidos em tabelas ou representados graficamente por meio de isotermas num diagrama $z - P$.

Mas o fator de compressibilidade pode ser explicitado na equação (8.117), multiplicando e dividindo por *P* o membro direito. Tem-se, então,

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{P\bar{V}}{RT} - 1 \right) \frac{dP}{P}$$

ou

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{z-1}{P} \right) dP \tag{8.118}$$

Numa dada temperatura, conhecida a variação de z com P, a integral (8.118) é dada pela área sob a curva obtida num diagrama em que os valores de $(z-1)/P$ são lançados na ordenada e P na abscissa. Alguns resultados obtidos para o N_2 a 0°C são dados na Tabela 8.1.

TABELA 8.1 – VALORES DE PRESSÃO E DE FUGACIDADE DO N_2 A 0°C

P (bar)	$z = P\overline{V}/RT$	$\gamma = f/P$	f (bar)
50	0,9846	0,979	48,65
100	0,9846	0,967	96,7
200	1,0365	0,971	194,2
400	1,2557	1,061	424,4
800	1,7959	1,489	1191,0
1000	2,0641	1,834	1934,0

Vê-se que na temperatura de 0°C, o coeficiente de fugacidade do N_2 diminui a princípio, mas aumenta depois continuamente à medida que aumenta a pressão. O erro cometido quando se usa a pressão em vez da fugacidade, na expressão do potencial químico, não é grave a pressões moderadas, mas se torna muito grande a altas pressões.

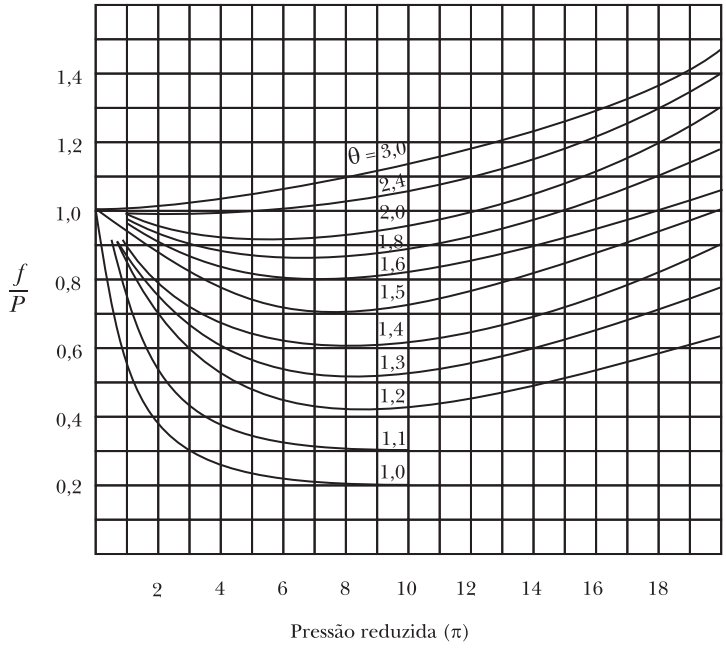
Quando não se dispõe de dados experimentais sobre o comportamento de um gás, a *lei dos estados correspondentes* permite obter valores aproximados do coeficiente de fugacidade, bastando conhecer as constantes críticas do gás.

Deve-se lembrar que em igualdade de pressão reduzida ($\pi = P/P_c$) e de temperatura reduzida ($\theta = T/T_c$), isto é, em estados correspondentes, todos os gases possuem o mesmo fator de compressibilidade. Constrói-se, assim, um diagrama generalizado (ou reduzido) de compressibilidade, válido para qualquer gás, que registra a relação $z(\pi)$ sobre isotermas de temperatura reduzida, conforme foi mostrado na seção 3.14 e na Figura 3.15.

Os valores de z assim obtidos em função de π, numa dada temperatura reduzida, θ, podem ser levados à equação (8.118), onde P é substituído por π:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^\pi \frac{z-1}{\pi} d\pi \tag{8.119}$$

A integração gráfica desta equação permite determinar γ, em qualquer pressão reduzida, numa dada temperatura reduzida, θ, e construir, assim, um diagrama generalizado que registra a relação $\gamma(\pi)$ sobre diversas isotermas reduzidas (Figura 8.12).



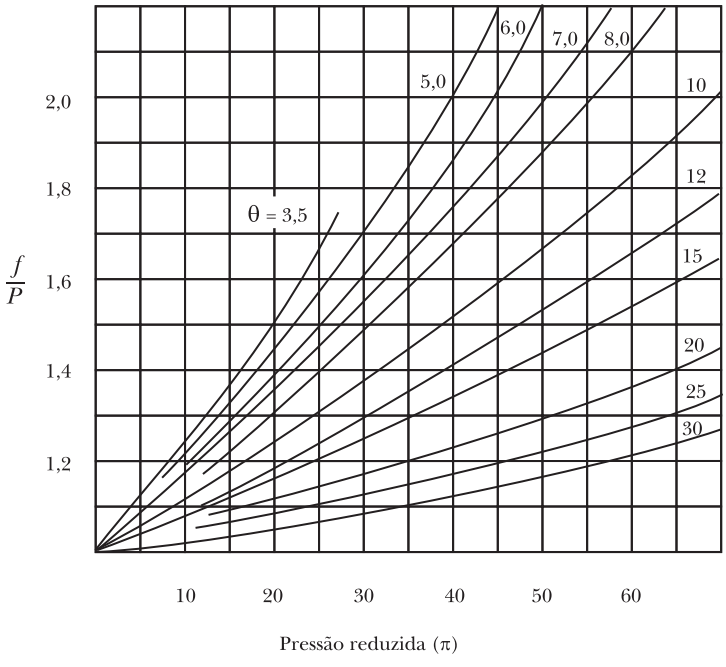


Figura 8.12 – Curvas generalizadas de fugacidade

A Tabela 8.2 dá alguns valores de γ assim obtidos para o nitrogênio na isoterma reduzida $\theta = 2{,}17$, que corresponde a 273 K = 0°C, pois, para esse gás, $T_c = 126$ K e $Pc = 33{,}9$ bar.

TABELA 8.2 – VALORES DA PRESSÃO E DA FUGACIDADE DO N_2 A 0°C DE ACORDO COM A EQUAÇÃO (8.19)

P (bar)	π	$\gamma = f/P$	f (bar)
50	1,5	0,98	49
100	3,0	0,97	97
200	6,0	0,98	196
400	12,0	1,07	428

2) *Integração analítica*

O coeficiente de fugacidade pode ser obtido também por integração analítica da equação (8.117) ou da (8.118), onde $\overline{V}$ ou z, respectivamente, são expressos em função da pressão, mediante uma equação de estado, tal como a de van der Waals, ou como a equação virial.

A pressões moderadas, a equação de van der Waals se reduz a uma equação virial de dois termos, como foi visto na seção 3.8:

$$P\overline{V} = RT + BP \tag{8.120}$$

Nessas condições, $P\overline{V}$ é função linear de P numa dada temperatura e, dividindo (8.120) por PRT,

$$\frac{\overline{V}}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{B}{RT}$$

Substituindo em (8.117),

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{B}{RT} P$$

ou

$$\frac{f}{P} = e^{BP/RT}$$

Mas $e^x = 1 + x$ quando $x << 1$. É o caso da expressão anterior, quando a pressão é moderada, porque BP/RT é tão pequeno que

$$\frac{f}{P} = 1 + \frac{BP}{RT} = \frac{RT + BP}{RT}$$

Comparando com a equação (8.120),

$$\frac{f}{P} = \frac{P\overline{V}}{RT} \tag{8.121}$$

Desta relação se tiram duas conclusões:

a) como $f/P = \gamma$ e $P\overline{V}/RT = z$, o coeficiente de fugacidade é igual ao fator de compressibilidade na região de pressões moderadas, isto é, $\gamma = z$;

b) como a pressões moderadas $RT/\overline{V}$ pode ser substituído pela pressão P_{id} que um mol de gás ideal exerceria ocupando um volume $\overline{V}$,

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_{id}} \qquad\qquad P = \sqrt{f\,P_{id}} \tag{8.122}$$

Esta relação indica que a pressão P de um gás real, enquanto pequena, é intermediária entre a fugacidade e a pressão ideal e é igual à média geométrica das duas.

8.20 – VARIAÇÃO DA FUGACIDADE COM A PRESSÃO. ATIVIDADE DE SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Fugacidade e atividade, tal como o potencial químico, sofrem influência da pressão. Da própria equação de definição da fugacidade

$$\overline{V}dP = RTd\ln f \tag{8.103}$$

tira-se que

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}}{RT} \tag{8.123}$$

Mas $a = f/f^0$ e f^0 só varia com a temperatura. Tem-se, pois, igualmente,

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}}{RT} \tag{8.124}$$

Integrando a equação (8.123)

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \overline{V} dP \tag{8.125}$$

equação que dá a variação da fugacidade de uma substância quando a pressão varia de P_1 a P_2 numa dada temperatura.

Essa integração só será possível se for conhecida a relação $V(P)$, quer mediante dados empíricos, quer por meio da equação de estado da substância. No primeiro caso, obtém-se uma integração gráfica; no segundo, uma integração analítica.

Tratando-se de substâncias sólidas ou líquidas, a fugacidade é aproximadamente igual à respectiva pressão de vapor e a equação (8.125) mostra como varia a pressão de vapor da fase condensada com a pressão total que sobre ela se exerce. Mas o volume molar $\overline{V}$ de um sólido ou líquido pouco varia com a pressão, porque o coeficiente de compressibilidade das fases condensadas é muito pequeno. Por isso, para variações moderadas de pressão,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{\overline{V}}{RT} (P_2 - P_1) \tag{8.126}$$

Por outro lado, o volume molar $\overline{V}$ de uma substância, em fase condensada, é muito pequeno em relação a RT, que representa o volume molar de um gás ideal sob a pressão de 1 bar, na temperatura T. Conclui-se que a fugacidade dos sólidos e dos líquidos pouco se altera com variações moderadas da pressão total a que estão sujeitos.

Se f^0 for a fugacidade da substância sob a pressão total de 1 bar, a fugacidade f sob qualquer pressão moderada, superior a 1 bar, será praticamente igual a f^0. Isso significa que, numa dada temperatura, embora variando a pressão, a atividade dos sólidos e líquidos mantém-se praticamente igual à unidade, isto é,

$$a = \frac{f}{f^0} \approx 1 \tag{8.127}$$

Como conseqüência, tendo em vista que

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \tag{8.110}$$

conclui-se que o potencial químico de uma substância pura, sólida ou líquida, a qualquer pressão moderada superior a 1 bar, pode ser considerado igual ao potencial químico padrão na mesma temperatura, ou seja,

$$\mu = \mu^0 \tag{8.128}$$

8.21 – VARIAÇÃO DA FUGACIDADE COM A TEMPERATURA

A fugacidade, tal como o potencial químico, sofre a influência da temperatura. Considere-se a equação:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \tag{8.107}$$

referente à variação de potencial químico de uma substância entre dois estados situados sobre a mesma isoterma.

Imagine-se a substância sob a forma de gás, líquido ou sólido sofrendo uma transformação isotérmica entre o estado atual em que se encontra e um estado de gás ideal. A equação (8.107) dá, então,

$$\mu^* - \mu = RT \ln \frac{f^*}{f} \tag{8.129}$$

na qual o asterisco serve para indicar o estado ideal.

Dividindo a equação (8.129) por T e diferenciando em relação a T,

$$\left[\frac{\partial(\mu^*/T)}{\partial T}\right]_P - \left[\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right]_P = R\left(\frac{\partial \ln f^*}{\partial T}\right)_P - R\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P \tag{8.130}$$

A primeira derivada à direita é nula porque $f^* = P$ e P é constante. Por outro lado, segundo a equação de Gibbs-Helmholtz (8.40) deve-se ter, para um mol de substância,

$$\left[\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\overline{H}}{T^2} \tag{8.131}$$

A equação (8.130) dá, agora,

$$R\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{\overline{H}^*}{T^2} - \frac{\overline{H}}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{\overline{H}^* - \overline{H}}{RT^2} \tag{8.132}$$

A equação (8.132) dá o coeficiente de variação do logaritmo da fugacidade com a temperatura em torno de uma temperatura T. O numerador à direita refere-se a essa mesma temperatura T e representa a variação isotérmica de entalpia que acompanharia a dispersão de um mol de substân-

cia do estado atual (gás real, líquido ou sólido) ao estado de gás ideal. Para um líquido, a variação $(\bar{H}^* - \bar{H})$ representa, aproximadamente, o calor de vaporização; para um sólido, o calor de sublimação; para um gás real, a entalpia de expansão.

8.22 – POTENCIAL QUÍMICO DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO

As relações estabelecidas para o potencial químico de uma substância pura aplicam-se também ao potencial químico de um *componente* de uma solução.

Para uma substância *pura*,

$$d\mu = -\bar{S}\,dT + \bar{V}\,dP \tag{8.85}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \qquad (8.133) \qquad\qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \qquad (8.134)$$

Analogamente, no caso de uma solução,

$$dG = -\,\mathrm{SdT} + \mathrm{VdP} + \sum_i \mu_i dn_i \tag{8.67}$$

Mas dG é uma diferencial exata e o critério de Euler dá:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad\qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

À direita das expressões, tem-se as propriedades molares parciais $\tilde{S}_i$ e $\tilde{V}_i$, respectivamente, de sorte que se pode escrever:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\tilde{S}_i \qquad (8.135) \qquad\qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \tilde{V}_i \qquad (8.136)$$

equações estas que têm a mesma forma de (8.133) e (8.134).

Portanto, analogamente à equação (8.85), tem-se para um componente de uma solução de composição constante,

$$d\mu_i = -\,\tilde{S}_i\,dT + \tilde{V}_i\,dP \tag{8.137}$$

Por outro lado, para qualquer sistema, incluindo soluções,

$$G = H - TS \tag{8.2}$$

Diferenciando em relação ao número de móis de um componente da solução, sob condições de T e P constantes,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

ou

$$\mu_i = \tilde{H}_i - T\tilde{S}_i \tag{8.138}$$

equação válida para um componente, mas que tem a mesma forma da (8.86).

Combinando a equação (8.138) com a (8.135),

$$\mu_i = \tilde{H}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} \tag{8.139}$$

que tem a mesma forma de (8.36).

Prosseguindo, seja a derivada parcial

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,n_i} = \frac{T(\partial \mu_i/\partial T)_{P,n_i} - \mu_i}{T^2}$$

Combinando com a equação (8.139), obtém-se

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,n_i} = -\frac{\tilde{H}_i}{T^2} \tag{8.140}$$

semelhante à (8.40).

8.23 – POTENCIAL QUÍMICO, FUGACIDADE E ATIVIDADE DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO

A influência da pressão sobre o potencial químico de um componente de uma solução é dada por:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \tilde{V}_i \tag{8.136}$$

$$d\mu_i = \tilde{V}_i dP$$

A integração desta equação exige o conhecimento da função $\tilde{V}_i\,(P)$. O caso mais simples é o da mistura de gases ideais na qual, segundo a lei de Dalton, cada componente obedece a equação de estado

$$P_i V = n_i RT$$

Diferenciando em relação a n_i,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \tilde{V}_i = \frac{RT}{P_i} \tag{8.141}$$

Substituindo esta expressão na equação (8.136), obtém-se

$$d\mu_i = \tilde{V}_i dP = RT\frac{dP}{P_i} = RTd\ln P_i \tag{8.142}$$

que dá, por integração,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln P_i \tag{8.143}$$

semelhante à (8.102).

Tratando-se de soluções gasosas reais ou de quaisquer soluções líquidas ou sólidas, a integração da equação (8.136) apresenta as dificuldades já conhecidas. Faz-se uso, então, da fugacidade definida para um componente de uma solução gasosa, líquida ou sólida pela expressão:

$$d\mu_i = \tilde{V}_i dP = RTd\ln f_i \tag{8.144}$$

análoga à (8.103).

A variação do potencial químico de um componente, em relação a um estado-padrão a ser arbitrado, mas situado sobre a mesma isoterma, será

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT\ln\frac{f_i}{f_i^0}$$

ou

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i \tag{8.145}$$

onde

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \tag{8.146}$$

8.24 – VARIAÇÃO DA FUGACIDADE DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO COM A PRESSÃO E COM A TEMPERATURA

Da equação (8.144), obtém-se

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \frac{\tilde{V}_i}{RT} \tag{8.147}$$

Por outro lado, seguindo o processo idêntico ao empregado na dedução de (8.32),

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{\overline{H}_i^* - \tilde{H}_i}{RT^2} \tag{8.148}$$

8.25 – POTENCIAL QUÍMICO DE UM COMPONENTE DE UMA MISTURA DE GASES

Por convenção, o estado-padrão de um gás, seja puro ou componente de uma solução gasosa, é o estado de fugacidade unitária ($f^0 = 1$ bar). Por isso a atividade de um gás é idêntica à sua fugacidade e ambas são números sem dimensão, pois

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{f_i}{1\,\text{bar}} = f_i \tag{8.149}$$

Tem-se, então, como expressão do potencial químico de um componente de uma mistura de gases,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \tag{8.150}$$

1) *Mistura de gases ideais*

Numa solução gasosa ideal, a fugacidade parcial, f_i, de um componente é igual à sua pressão parcial, P_i. Por outro lado, a pressão parcial de um componente de uma mistura de gases ideais pode ser expressa em função da molaridade, c_i, ou da fração molar, x_i. Tem-se, então,

$$a_i = f_i = P_i = c_i RT = x_i P \tag{8.151}$$

Em conseqüência, o potencial químico de um componente de uma mistura de gases ideais pode ser expresso em função da *pressão parcial*, da *molaridade* ou da *fração molar*.

Da equação (8.150),

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \tag{8.152}$$

Substituindo P_i por $c_i RT$,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln RT + RT \ln c_i$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_c + RT \ln c_i \tag{8.153}$$

onde $(\mu_i^0)_c = \mu_i^0 + RT \ln RT$ é a soma de duas constantes na temperatura considerada.

Substituindo P_i por $x_i P$,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_s + RT \ln x_i \tag{8.154}$$

onde $(\mu_i^0)_x = \mu_i^0 + RT \ln P$ é constante na temperatura considerada só quando a pressão total, P, da mistura gasosa for mantida constante.

Nas equações (8.152), (8.153) e (8.154), a fugacidade é expressa mediante diferentes variáveis de concentração, mas todas estas quantidades devem ser consideradas números puros, tal como a própria fugacidade. Isso significa que cada uma das equações enumeradas define um diferente estado-padrão de um componente de uma mistura de gases ideais, a saber:

$$P_i^0 = 1\text{bar} \qquad c_i^0 = 1\ \text{mol.L}^{-1} \qquad x_i^0 = 1$$

2) *Mistura de gases reais*

Numa mistura de gases reais, a fugacidade de um componente não é igual à sua pressão parcial, mas ambas estão relacionadas por um coeficiente de fugacidade, γ_i, isto é,

$$f_i = \gamma_i P_i \tag{8.155}$$

Então, segundo a equação (8.150),

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i P_i \tag{8.156}$$

Note-se, contudo, que γ_i não é o coeficiente de fugacidade do gás puro, sob a pressão parcial P_i, pois devido às interações moleculares dos diferentes componentes, o coeficiente γ_i depende não só da temperatura e da pressão, mas também da composição da mistura.

Todavia, pode-se fazer uso de uma regra estabelecida por Lewis e Randall (1923), segundo a qual a fugacidade de um componente da mistura de gases reais é dada, aproximadamente, por:

$$f_i = \gamma_i^{\otimes} P_i \tag{8.157}$$

onde $\gamma_i^{\otimes}$ é o coeficiente de fugacidade do componente puro, porém sob uma pressão igual à pressão *total*, *P*, da mistura gasosa.

A regra de Lewis e Randall só é rigorosamente válida para o caso em que, embora reais, os gases se misturam sem variação apreciável de volume.

8.26 – PROBLEMAS PROPOSTOS

8.1) Qual a variação de energia de Gibbs sofrida por 2,0 litros de um líquido incompressível quando a pressão a que o mesmo está submetido varia de 1,0 bar para 50,0 bar?

8.2) Calcule $\Delta G^0 - \Delta A^0$ na temperatura de 25°C para a reação de combustão do ácido benzóico: $C_7H_6O_2\ (s) + 7{,}5\ O_2\ (g) \rightarrow 7\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$.

8.3) Utilizando uma tabela de dados termodinâmicos, calcule o valor de ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298} para a reação $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g)$.

8.4) Utilizando uma tabela de dados termodinâmicos, calcule o valor de ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298} para a reação $CO_2\ (g) + C\ (s) = 2\ CO\ (g)$.

8.5) Supondo que o vapor de água se comporte como um gás ideal, calcule a variação da energia de Gibbs molar quando a pressão varia isotermicamente de 2,0 bar a 5,0 bar na temperatura de 298 K.

8.6) Calcule a variação da energia de Gibbs e da energia de Helmholtz quando 100 g de benzeno vaporizam:

a) na temperatura de 298 K;

b) na temperatura normal de ebulição do benzeno, 80,1°C.

8.7) Calcule o acréscimo de energia de Gibbs que acompanha a compressão isotérmica a 25°C de 5,0 móis de O_2 de 0,5 bar a 2,0 bar, supondo comportamento ideal.

8.8) Três litros de um gás ideal a 25°C e sob a pressão de 5,0 bar, expandem isotermicamente a um volume de 10,0 litros. Calcule ΔU, ΔH, ΔA, ΔG e ΔS para o processo.

8.9) Qual a variação da energia de Gibbs e da energia de Helmholtz quando 200 g de He na temperatura de 30°C são comprimidos isotermicamente até que a pressão se reduza a 10% da pressão inicial?

8.10) Qual a variação da energia de Gibbs que acompanha a expansão isotérmica, a 298 K, de 5 móis de um gás ideal sabendo que o volume final é o dobro do inicial?

RESPOSTAS

8.1) 9,8 kJ

8.2) – 1239 J

8.3) $\Delta H^0_{298} = -92{,}22$ kJ; $\Delta S^0_{298} = -198{,}86$; $\Delta G^0_{298} = -32{,}90$ kJ

8.4) $\Delta H^0_{298} = -171{,}47$ kJ; $\Delta S^0_{298} = 175{,}54$ J.K^{-1}; $\Delta G^0_{298} = 120{,}06$ kJ

8.5) 2,27 kJ.mol^{-1}

8.6) a) $\Delta G^0 = 6{,}95$ kJ; $\Delta A^0 = 3{,}77$ kJ;

b) $\Delta G = 0$; $\Delta A = -3{,}18$ kJ

8.7) 17,18 kJ

8.8) $\Delta U = 0$**;** $\Delta H = 0$; $\Delta A = -1820$ J; $\Delta G = -1820$ J; $\Delta S = 6{,}11$ J.K^{-1}

8.9) $\Delta G = -580{,}3$ kJ; $\Delta A = -580{,}3$ kJ

8.10) – 8587 kJ

Equilíbrio químico e afinidade química

Capítulo 9

9.1 – REAÇÃO QUÍMICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Uma reação química consiste na conversão de certas substâncias em outras, observando-se que:

a) as substâncias reagem entre si segundo proporções fixas e definidas;

b) a reação progride até estabelecer-se um estado de equilíbrio químico caracterizado pela invariabilidade da composição do sistema.

Para excluir do estudo da reação a influência de quaisquer variáveis além das de composição, admite-se que a transformação química se realiza num reator fechado, a *temperatura e pressão constantes*, iguais às do meio externo ($\dot{T} = T$; $\dot{P} = P$). Para isso, é necessário que o sistema possa trocar livremente calor e trabalho com o meio externo (Figura 6.1).

Representando por A, B,..., L, M,... os componentes quimicamente ativos de um sistema, a reação pode ser indicada pela equação estequiométrica

$$aA + bB + ... = lL + mM + ... \tag{9.1}$$

onde os coeficientes estequiométricos a, b,..., l, m,... traduzem a *proporção* segundo a qual reagem as substâncias, nada tendo a ver com as quantidades arbitrárias postas em reação, representadas por n_A, n_B,..., n_L, n_M,...

A conversão indicada pela equação (9.1) chama-se *conversão molar unitária*, quando a, b,..., l, m,... representam números de móis, e à conversão molar unitária dá-se o nome de *unidade de reação*.

Um sistema em desequilíbrio químico evolui em direção ao estado de equilíbrio, que é atingido após um certo número de unidades de reação na direção reagentes → produtos ou na direção produtos → reagentes.

A esta tendência da reação evoluir em direção ao equilíbrio químico chama-se *afinidade química* e é claro que a afinidade decresce à medida que a reação avança e torna-se nula quando é atingido o equilíbrio químico.

O *equilíbrio químico*, em sistemas mantidos a temperatura e pressão constantes, se caracteriza pela coexistência de reagentes e produtos em concentrações que não se modificam com o tempo.

Os estados de equilíbrio são atingidos sempre como termo final de uma reação, quer partindo dos reagentes, quer partindo dos produtos ou de qualquer mistura de reagentes e produtos. Diz-se, por isso, que as reações químicas são "invertíveis", pois evoluem tanto no sentido direto (reagentes → produtos) como no sentido inverso (produtos → reagentes) dependendo das concentrações iniciais das substâncias em reação.

Essa invertibilidade química não deve ser confundida com a reversibilidade termodinâmica, pois as reações químicas, tal como se processam nos reatores comuns, ocorrem em sistemas em desequilíbrio químico e, como tais, são termodinamicamente irreversíveis, embora haja equilíbrio térmico e mecânico entre o sistema e o meio externo.

Considerem-se inicialmente quantidades conhecidas, porém arbitrárias, de reagentes n_A, n_B,..., n_L, n_M,... que num volume V do sistema dão as concentrações arbitrárias c_A, c_B,..., c_L, c_M,...

A reação se desenvolve no sentido direto ou inverso concluindo com um estado de equilíbrio caracterizado pelas variáveis intensivas:

$$T, P, (c_A)_{eq}, (c_B)_{eq},..., (c_L)_{eq}, (c_M)_{eq},...$$

A reação química traduz-se, portanto, por mudança das concentrações arbitrárias iniciais, c_i, em concentrações de equilíbrio $(c_i)_{eq}$, permanecendo inalteradas a temperatura e a pressão.

A investigação de um grande número de reações mostrou que as variáveis de concentração $(c_i)_{eq}$ dos componentes do sistema em equilíbrio ficam determinadas pelas concentrações iniciais arbitrárias e também por uma relação constante que guardam entre si, chamada *constante do equilíbrio químico*,

$$\left(\frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} \right)_{eq} = K_c \qquad (9.2)$$

dependendo K_c apenas da natureza das substâncias em reação e da temperatura considerada.

Cada conjunto de variáveis de concentração em equilíbrio define um estado de equilíbrio e como são inúmeros os conjuntos que satisfazem à equação (9.2), conclui-se que um número ilimitado de estados de equilíbrio pode resultar de uma reação química, em determinadas condições de temperatura e pressão, dependendo das concentrações iniciais dos reagentes e dos produtos. Em outras palavras, a *constante de equilíbrio não determina um único estado de equilíbrio, mas uma infinidade deles, situados todos à mesma temperatura e pressão.* Em conclusão, o conjunto das concentrações $(c_i)_{eq}$ em equilíbrio é função do conjunto de concentrações c_i arbitrárias e do valor da constante de equilíbrio K_c na temperatura considerada.

A equação (9.2) é um resultado empírico e deve ser considerada como a expressão da *Lei do Equilíbrio Químico* que pode ser assim enunciada: *quaisquer que sejam as concentrações iniciais dos reagentes e dos produtos, atingido o equilíbrio químico, numa dada temperatura é constante a razão entre o produto das concentrações dos produtos da reação e o produto das concentrações dos reagentes, cada concentração elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico que lhe corresponde.*

Todavia, a constância de (9.2) não se verifica rigorosamente, a menos que reagentes e produtos formem soluções ideais. A expressão exata da Lei do Equilíbrio Químico obtém-se, como será visto, quando as atividades são empregadas em lugar das concentrações.

Exemplo 9.1

Seja a reação, a 25°C,

$$2\ NO_2\ (g) \gg N_2O_4\ (g)$$

Na Tabela 9.1 estão reunidos os dados relativos a quatro experiências. Em cada uma delas são diversas as concentrações iniciais e as concentrações em equilíbrio resultantes da reação. Não obstante, o quociente $C_{N_2O_4}/C^2_{NO_2}$ é próximo de 220 em todos os casos. Verifica-se, também, que em todas as quatro experiências, a reação avançou no sentido direto para alcançar o equilíbrio.

TABELA 9.1 – CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO PARA A REAÇÃO

Concentrações iniciais		Concentrações em equilíbrio		$C_{N_2O_4} / C^2_{NO_2}$
NO_2	N_2O_4	NO_2	N_2O_4	–
1,0	1,0	0,082	1,462	$\frac{1,462}{(0,082)^2} = 218,2$
1,0	2,0	0,105	2,447	$\frac{2,447}{(0,105)^2} = 222,45$
1,0	3,0	0,125	3,437	$\frac{3,437}{(0,125)^2} = 220,32$
1,0	4,0	0,142	4,430	$\frac{4,430}{(0,142)^2} = 220,40$

9.2 – INTERPRETAÇÃO CINÉTICA DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

As referências feitas na seção 9.1 relativamente à invertibilidade das reações químicas e à Lei do Equilíbrio Químico resumem observações e medidas feitas no decorrer dos séculos XVIII e XIX.

A interpretação desses fatos à luz da teoria cinética levou Guldberg e Waage (1864-67) a estabelecer a chamada *Lei da Ação das Massas*, que assim pode ser enunciada: *a velocidade com que reagem duas substâncias é, em cada momento, proporcional ao produto das respectivas massas ativas.*

Por massa ativa deve-se entender o número de moléculas ou o número de móis por unidade de volume. É evidente que a reação entre duas substâncias só é possível quando as suas moléculas colidem entre si e a freqüência das colisões é proporcional às respectivas concentrações. Todavia, apenas uma certa fração das colisões será eficaz, resultando uma constante de proporcionalidade chamada *constante cinética*, que depende da natureza das substâncias e da temperatura.

Assim, numa mistura homogênea das substâncias *A*, *B*, *L*, *M* que reagem segundo

$$A + B = L + M \tag{9.3}$$

tem-se, em cada instante, uma reação direta de velocidade ν_1 e uma reação inversa, de velocidade ν_2, expressas, respectivamente, por

$$\nu_1 = k_1 c_A c_B \qquad \nu_2 = k_2 c_L c_M \tag{9.4}$$

que variam à medida que variam as concentrações.

Se, numa dada mistura de reagentes e produtos, $\nu_1 > \nu_2$, então a reação avança no sentido direto com uma velocidade determinada, em cada instante, pela diferença $\nu_1 - \nu_2$. Mas ν_1 diminui na proporção em que *A* e *B* vão sendo consumidos, enquanto ν_2 aumenta na medida em que *L* e *M* vão sendo formados. O equilíbrio químico resulta, por fim, da igualdade das velocidades opostas. Daí por diante, a composição do sistema permanece inalterada, não porque as substâncias tenham cessado de rea-

gir, mas porque as transformações se compensam. Se, ao contrário, numa dada mistura, $v_1 < v_2$, o equilíbrio químico será atingido, desta vez, por efeito de um avanço da reação no sentido inverso.

Portanto, a Lei da Ação das Massas leva a uma concepção *dinâmica* do equilíbrio químico, caracterizado pela condição:

$$(v_1)_{eq} = (v_2)_{eq}$$

ou

$$k_1 (c_A)_{eq} (c_B)_{eq} = k_2 (c_L)_{eq} (c_M)_{eq}$$

da qual se obtém

$$\left(\frac{c_L c_M}{c_A c_B} \right)_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = K \tag{9.5}$$

Como se vê, a Lei da Ação das Massas conduz à constante de equilíbrio químico, cujo valor, numa determinada temperatura, é dado pela razão entre as constantes cinéticas das reações opostas. Pode-se dizer, portanto, que a constante de equilíbrio químico (9.5) pode ser considerada como a expressão matemática da Lei da Ação das Massas.

Para ilustrar essas considerações, foi representada num diagrama (Figura 9.1) a variação das concentrações com o tempo para o caso extremamente simples em que se põem em reação quantidades equimoleculares de *A* e *B*. Decorrido um tempo *t*, o equilíbrio químico é alcançado e as concentrações dos componentes se mantêm, daí por diante, inalteradas.

Na dedução da equação (9.5), admite-se implicitamente que a reação ocorre por interação entre os reagentes de um lado e os produtos de outro. Contudo, como se verá no estudo da Cinética Química, muitas reações aparentemente simples são bastante complexas, porque se processam por etapas em que aparecem diversas substâncias intermediárias.

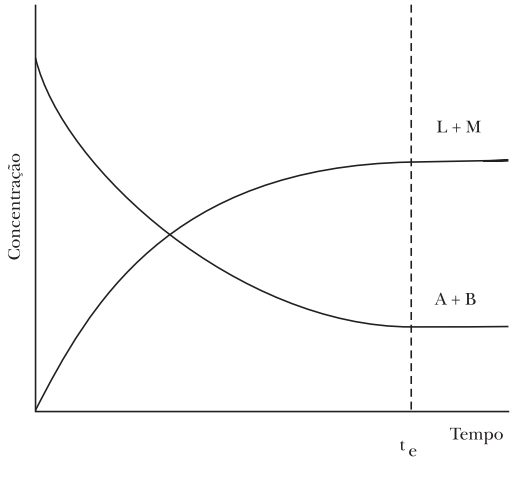


Figura 9.1 – Equilíbrio químico

Suponha que a reação (9.3) se verifique em duas etapas:

a) $A + B = R + S$

b) $R + S = L + M$

As constantes de equilíbrio dessas reações serão:

$$\frac{c_R c_S}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k} = K_1 \qquad \frac{c_L c_M}{c_R c_S} = \frac{k}{k_2} = K_2$$

Multiplicando as duas constantes, obtém-se:

$$\frac{c_L c_M}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k}\frac{k}{k_2} = K$$

significando que a constante de equilíbrio de uma reação não depende das substâncias intermediárias eventualmente formadas.

Algumas observações finais devem ser feitas a propósito da constante de equilíbrio.

A relação (9.2), em que as concentrações dos produtos da reação se encontram no numerador, é considerada, por convenção, a constante de equilíbrio da reação *direta*. Por isso, a constante de equilíbrio da reação *inversa* será o inverso da relação (9.2), isto é,

$$K_c' = \frac{1}{K_c} \quad \text{ou} \qquad K_c K_c' = 1 \tag{9.6}$$

Uma elevada constante da reação direta implica uma pequena constante da reação inversa.

As constantes cinéticas k_1 e k_2 aumentam quando aumenta a temperatura, porém em proporções diversas. Essa é a razão porque $K_c = k_1/k_2$ aumenta em certas reações mas diminui em outras quando aumenta a temperatura.

O valor da constante K_c indica se os diversos estados de equilíbrio se situam mais a favor dos produtos ou dos reagentes numa dada temperatura. Um valor de K_c muito superior à unidade indica um elevado grau de conversão de reagentes em produtos, o contrário valendo quando K_c é muito inferior à unidade, porque então é K'_c que é elevado. A constante de equilíbrio está relacionada com a afinidade química, como se verá adiante.

O valor numérico da constante de equilíbrio de uma reação depende da unidade de reação considerada. Assim, a 600°C,

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = SO_3 \qquad K_c = \frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2} c_{O_2}^{1/2}} = 76{,}16$$

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 \qquad K_c = \frac{c_{SO_3}^2}{c_{SO_2}^2 c_{O_2}} = (76{,}16)^2$$

Estabelecido o equilíbrio, uma variação da concentração de um reagente, ou de um produto, afeta as velocidades da reação direta e da reação inversa até estabelecer-se um novo estado de equilíbrio, quando a relação (9.2) retoma o valor constante K_c característico da reação. Agora, as concentrações de equilíbrio serão outras e diz-se que houve um *deslocamento do equilíbrio* por efeito de uma variação de concentração.

9.3 – ENERGIA DE GIBBS DE REAÇÃO. ESPONTANEIDADE E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Embora dê uma interpretação da constante de equilíbrio químico, a teoria cinética não explica os desvios de K_c, a temperatura constante, observados nos sistemas reais e se mostra incapaz, além disso, de proporcionar uma expressão matemática da afinidade química.

Estes resultados são obtidos, como será mostrado, a partir da energia de Gibbs de reação, uma das grandezas de reação genericamente definidas na seção 1.26.

As equações de Gibbs (8.64) a (8.67) foram estabelecidas para transformações termelásticas de um sistema *aberto*, cuja composição varia por efeito de troca de componentes com o meio externo.

Tratando-se de um sistema *fechado*, cujos componentes reagem quimicamente, a composição é determinada, em cada momento, pelo avanço λ da reação. Por isso, pode-se escrever:

$$U(S, V, \lambda) \qquad dU = TdS - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{S,V} d\lambda \tag{9.7}$$

$$H(S, P, \lambda) \qquad dH = TdS + VdP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} d\lambda \tag{9.8}$$

$$A(T, V, \lambda) \qquad dA = -SdT - PdV + \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \tag{9.9}$$

$$G(T, P, \lambda) \qquad dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \tag{9.10}$$

Lembrando que, para cada um dos componentes,

$$d\lambda = dn_i/\nu_1 \tag{1.117}$$

e também que

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{8.68}$$

as equações (9.7) a (9.10) são escritas:

$$dU = TdS - PdV + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\lambda \tag{9.11}$$

$$dH = TdS + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\lambda \tag{9.12}$$

$$dA = -SdT - PdV + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\lambda \tag{9.13}$$

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\lambda \tag{9.14}$$

Mantendo constantes as variáveis naturais dos diversos potenciais termodinâmicos, tem-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{9.15}$$

Para condições de temperatura e pressão constantes, temos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G \tag{9.16}$$

em que a soma algébrica $\sum_i \nu_i \mu_i$ é igual a diferença ΔG por serem positivos os coeficientes ν_i dos produtos e negativos os dos reagentes, sempre que $d\lambda > 0$. Tem-se, pois,

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \mu_i \text{ (reagentes)} \tag{9.17}$$

ou

$$\Delta G = (l\mu_L + m\mu_M + ...) - (a\mu_A + b\mu_B + ...) \tag{9.18}$$

ou

$$\Delta G = G(\text{produtos}) - G(\text{reagentes}) \tag{9.19}$$

A quantidade ΔG assim definida chama-se *energia livre de reação* ou energia de Gibbs de reação. Ela não representa a variação da propriedade G entre dois estados de equilíbrio, mas sim a diferença ou desnível de energia livre entre produtos e reagentes, por unidade de reação, num sistema a *temperatura, pressão e composição constantes*, determinada esta última pelo avanço λ em torno do qual foi tomado o intervalo $d\lambda$.

Como todas as grandezas de reação, ΔG é um coeficiente ou taxa de variação de caráter intensivo, pois resulta do quociente entre duas quantidades extensivas.

Sendo uma derivada parcial, ΔG tal como G, é uma função

$$\Delta G\,(T, P, \lambda) \tag{9.20}$$

que tem por diferencial a expressão:

$$d(\Delta G) = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} dT + \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} dP + \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial \lambda}\right]_{T,P} d\lambda \tag{9.21}$$

A energia de Gibbs de reação, como qualquer grandeza de reação, é uma quantidade *instantânea* que varia à medida que a reação progride. É o que mostra também a equação (9.16), pois os potenciais químicos μ_i variam com a composição do sistema, como acontece com todas as propriedades molares parciais.

As condições de espontaneidade e de equilíbrio estabelecidas na seção 8.7, para transformações termelásticas de um sistema fechado são:

$$dU_{S,V} \leq 0 \qquad dH_{S,P} \leq 0 \qquad dA_{T,V} \leq 0 \qquad dG_{T,P} \leq 0$$

Por isso, as relações (9.15) dão

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \leq 0 \tag{9.22}$$

Essas relações mostram que os potenciais termodinâmicos (U, H, A, G) sempre diminuem durante uma reação espontânea *nas condições restritivas estabelecidas* até que, atingido o equilíbrio, eles alcançam seu valor mínimo e sua variação se anula.

Ficando-se limitado à última condição, válida para as reações que se realizam a temperatura e pressão constantes, três situações podem ocorrer num sistema, conforme sua composição num dado instante.

$$1)\ \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = \Delta G < 0 \qquad (R \rightarrow P)$$

Nesta situação a reação é espontânea, pois um avanço $d\lambda > 0$ é acompanhado de diminuição de energia de Gibbs do sistema. É o que acontece sempre que, por unidade de reação,

$$G \text{ (produtos)} < G \text{ (reagentes)}$$

$$2)\ \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = \Delta G = 0 \qquad (R \gg P)$$

Neste caso, o sistema atingiu o *equilíbrio químico*, porque a energia livre atingiu o nível mais baixo possível nas condições de temperatura e pressão consideradas. É o que acontece quando, por unidade de reação

$$G \text{ (produtos)} = G \text{ (reagentes)}$$

$$3)\ \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = \Delta G > 0 \qquad (R \leftarrow P)$$

Nesta situação, a reação é forçada porque um avanço $d\lambda > 0$ é acompanhado de aumento de energia de Gibbs. É o que sucede quando, por unidade de reação

$$G \text{ (Produtos)} > G \text{ (Reagentes)}$$

Mas uma reação forçada só é possível à custa de trabalho útil, aplicado ao sistema ($\Delta G = w'_r$). Por isso, espontânea seria agora a reação inversa, porque essa seria acompanhada de diminuição de energia de Gibbs.

Os três casos podem ser observados no diagrama da Figura 9.2, onde é mostrada a curva de variação de energia de Gibbs, *G*, de um sistema com o avanço λ da reação.

O ramo descendente (*xe*) da curva de energia de Gibbs corresponde à reação espontânea, no sentido direto ($R \rightarrow P$), pois em todos os seus pontos $(\partial G/\partial \lambda) < 0$.

O ponto (*e*) de energia de Gibbs mínima corresponde ao equilíbrio químico ($R \gg P$), pois aí se cumpre a condição $(\partial G/\partial \lambda) = 0$.

O ramo ascendente (*ey*) corresponde a uma reação forçada, só possível à custa de consumo de trabalho útil, pois em todos os seus pontos $(\partial G/\partial \lambda) > 0$. Isso significa que, em todas as misturas situadas à direita de (*e*), a reação espontânea tem o sentido inverso ($R \leftarrow P$).

Como se vê, a energia de Gibbs de reação ΔG dá a medida da afinidade química em processos isotérmicos e isobáricos.

Pode-se estabelecer uma analogia entre o fluir de um líquido entre vasos comunicantes e o evoluir de uma reação. Assim como o desnível ($\Delta h = h_2 - h_1$) entre as superfícies líquidas determina, em cada instante, a força que impele um líquido de um vaso a outro, até estabelecer-se o equilíbrio hidráulico ($\Delta h = 0$), assim também o desnível de energia de Gibbs

$$\Delta G = G\,(\text{produtos}) - G\,(\text{reagentes})$$

determina, em cada instante, a "força" que impele a reação até estabelecer-se o equilíbrio químico, quando $\Delta G = 0$.

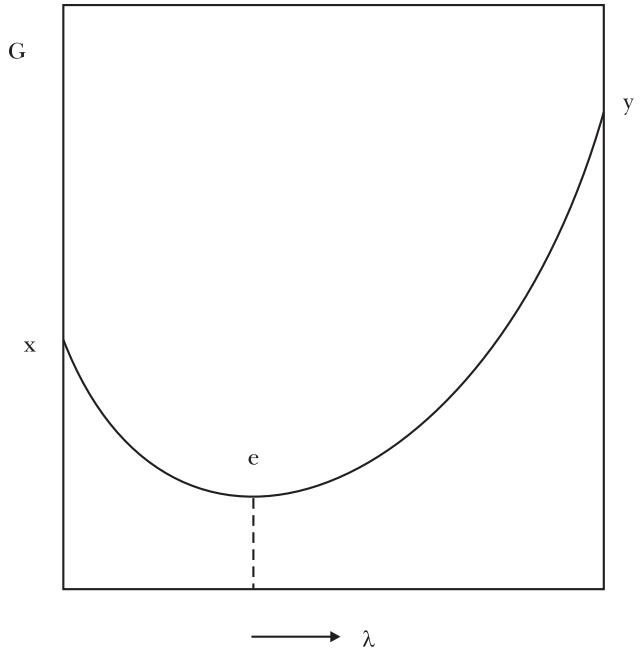


Figura 9.2 – Variação da energia de Gibbs com o avanço da reação a T e P constantes

9.4 – ISOTERMA DE REAÇÃO

Como o potencial químico de um componente é função da respectiva atividade, a energia livre de reação

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{9.16}$$

pode ser expressa também em função das atividades dos reagentes e produtos. A equação, obtida pela primeira vez por van't Hoff (1886), é conhecida como isoterma de reação.

O potencial químico de um componente de uma solução (gasosa, líquida ou sólida) é dado pela soma de dois termos, um constante e outro variável numa dada temperatura:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{8.145}$$

O primeiro termo é o potencial químico do componente no seu estado-padrão e, como tal, só depende da natureza do componente e da temperatura considerada. O segundo termo depende da temperatura e da atividade, sendo esta última uma certa função da concentração do componente na solução.

Introduzindo a equação (8.145) na (9.16), obtém-se:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln a_i$$

ou

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \tag{9.23}$$

Assim, a energia de Gibbs de reação mostra-se também constituída de duas parcelas, uma constante e outra variável, numa dada temperatura.

A parcela fixa é a *energia de Gibbs padrão de reação*

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \tag{9.24}$$

ou

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i \mu_i^0 \text{ (reagentes)} \tag{9.25}$$

ou

$$\Delta G^0 = (l\mu_L^0 + m\mu_M^0 + ...) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + ...) \tag{9.26}$$

ou

$$\Delta G^0 = G^0 \text{ (produtos)} - G^0 \text{ (reagentes)} \tag{9.27}$$

A energia de Gibbs padrão de reação é característica da reação e constante numa dada temperatura.

A parcela variável chama-se energia de Gibbs de mistura. Ela varia com a composição da mistura e, portanto com o avanço da reação. Da equação (8.145), tira-se

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0$$

e, por isso, pode-se escrever, em lugar de (9.23),

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^0)$$

$$\Delta G\,(\text{mistura}) = \Delta G - \Delta G^0 = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^0) \tag{9.28}$$

Esta equação é análoga à que dá a entalpia de mistura, referida na seção 6.1:

$$\Delta H\,(\text{mistura}) = \Delta H - \Delta H^0 = \sum_i \nu_i (\tilde{H}_i - \bar{H}_i^0)$$

Pode-se dar uma outra forma à isoterma de reação (9.23), substituindo o somatório dos logaritmos pelo logaritmo do produtório que lhe corresponde, ou seja,

$$\sum_i \nu_i \ln a_i = \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

onde são positivos os ν_i dos produtos da reação e negativos os dos reagentes. Então,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{9.29}$$

Para uma reação representada pela equação (9.1),

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = a_L^l a_M^m \ldots a_A^{-a} a_b^{-b} \ldots = \frac{a_L^l a_M^m \ldots}{a_A^a a_b^b \ldots} = Q \tag{9.30}$$

Por isso, a isoterma de reação aparece freqüentemente sob a forma

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \tag{9.31}$$

onde a quantidade

$$Q = \frac{a_L^l a_M^m \ldots}{a_A^a a_b^b \ldots} \tag{9.32}$$

varia com o avanço da reação e se chama habitualmente de *quociente das atividades arbitrárias.*

Vai-se insistir mais uma vez na correta interpretação da isoterma de reação (9.31), pois ela não representa a variação de G entre dois estados de equilíbrio, mas sim uma taxa de variação expressa pelo desnível ΔG de energia de Gibbs entre produtos e reagentes por unidade de reação. Convém, pois, repeti-la sob a forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \tag{9.33}$$

Este coeficiente é dado, em cada ponto da curva de variação de G com λ, pela respectiva tangente (Figura 9.2). A variação de ΔG com λ se deve à variação do quociente Q, pois o primeiro termo, ΔG^0, é constante numa dada temperatura. Aliás, ΔG pode variar desde $-\infty$ quando $Q = 0$ até $+\infty$ quando $Q = +\infty$. No primeiro caso, a mistura é constituída unicamente de reagentes; no segundo é constituída unicamente de produtos. Essas situações extremas correspondem aos pontos (x) e (y) da Figura (9.2), para os quais se têm, respectivamente,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = -\infty \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = +\infty$$

Vê-se que numa mistura constituída unicamente de reagentes, a tendência da reação avançar no sentido reagentes → produtos é máxima, enquanto numa mistura constituída unicamente de produtos, é máxima a tendência da reação avançar no sentido produtos → reagentes.

Por fim, no ponto mínimo da curva, o quociente Q assume um valor particular Q_e, para o qual se tem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = 0$$

e o sistema está em equilíbrio.

9.5 – AFINIDADE QUÍMICA

Define-se afinidade química como a tendência que possui uma reação de evoluir no sentido reagentes → produtos numa mistura de dada composição. Mas o progresso da reação nesse sentido só é possível enquanto $\Delta G < 0$, isto é, enquanto a energia livre dos produtos for menor que a energia livre dos reagentes. Por isso, a afinidade e energia livre de reação estão relacionadas por

$$A = -\Delta G \tag{9.34}$$

ou

$$A = -\sum \nu_i \mu_i \tag{9.35}$$

ou

$$A = G \text{ (reagentes)} - G \text{ (produtos)} \tag{9.36}$$

Analogamente, tem-se para a afinidade padrão:

$$A^0 = -\Delta G^0 \tag{9.37}$$

$$A^0 = -\sum \nu_i \mu_i^0 \tag{9.38}$$

Dessa forma, a afinidade é positiva para uma reação espontânea, pois quando $\Delta G < 0$, $A > 0$; será negativa para uma reação forçada, pois quando $\Delta G > 0$, $A < 0$; será nula no equilíbrio, pois quando $\Delta G = 0$, $A = 0$.

Recordando, por outro lado, que

$$\Delta G_{T,P} = w'_r \tag{8.10}$$

ou

$$A = -w'_r \tag{9.39}$$

quer-se dizer que a afinidade química é medida pelo trabalho máximo útil que seria produzido por unidade de reação que se realizasse numa amostra suficientemente grande do sistema para que sua composição não se alterasse sensivelmente, a temperatura e pressão constantes.

Graças à relação (9.35), as equações (9.11) a (9.14) podem ser escritas sob a forma:

$$dU = TdS - PdV - A\,d\lambda \tag{9.40}$$

$$dH = TdS + VdP - A\,d\lambda \tag{9.41}$$

$$dA = -SdT - PdV - A\,d\lambda \tag{9.42}$$

$$dG = -SdT + VdP - A\,d\lambda \tag{9.43}$$

e, assim

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \tag{9.44}$$

onde $A > 0$ sempre que o avanço $d\lambda$ for acompanhado de diminuição dos potenciais *U, H, F, G* sob as condições restritivas estabelecidas.

A derivada parcial

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \tag{9.45}$$

mostra que a afinidade química é uma função de estado, isto é, uma função não só da temperatura T e da pressão P, em que se realiza a reação, como também da composição, determinada essa pelo avanço λ da reação em torno do qual é tomado o avanço $d\lambda$. Portanto,

$$\mathrm{A}\,(T, P, \lambda) \tag{9.46}$$

ou

$$d\mathrm{A} = \left(\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \tag{9.47}$$

Uma clara distinção deve ser feita entre afinidade e velocidade de reação, embora ambas possuam o mesmo sinal. Uma afinidade positiva significa apenas que a reação considerada é *possível* ou tende a evoluir no sentido reagentes → produtos, nas condições de temperatura, pressão e composição vigentes, mas nada informa sobre a velocidade com que o fará.

Assim, por exemplo, numa mistura equimolecular de hidrogênio e oxigênio a 25ºC e 1 bar, a tendência de formação de água é enorme e aproximadamente igual a

$$\Delta G = -\,236\ \mathrm{kJ}$$

No entanto, é tão reduzida a velocidade de reação nessas condições que a formação de água é imperceptível. Só a introdução de um catalisador poderá desencadear a reação. Mas nenhum catalisador poderá modificar a afinidade de uma reação.

9.6 – A CONSTANTE TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

A isoterma de reação (9.31) dá a medida da afinidade química e leva também à expressão termodinâmica da constante de equilíbrio químico, conhecida também como Lei do Equilíbrio Químico ou Lei da Ação das Massas.

Atingido o equilíbrio químico, ao termo de uma reação espontânea, a afinidade se anula, isto é,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = 0$$

Nessa situação, o quociente das atividades arbitrárias, Q, toma um valor particular, Q_e, que é o quociente das atividades no equilíbrio, de modo que a equação (9.31) dá

$$\Delta G^0 = -\,RT \ln Q_e$$

Ora, ΔG^0 é constante para uma dada reação numa dada temperatura e, como conseqüência, Q_e também é uma constante característica da reação que nada mais é senão a constante de equilíbrio químico:

$$Q_e = \left(\frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \right)_{eq} = K \tag{9.48}$$

Resulta, então, a importante equação que relaciona duas constantes numa mesma temperatura; a energia de Gibbs padrão de reação e a constante do equilíbrio químico:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{9.49}$$

Suprime-se, em geral, o índice (eq) da expressão (9.48), pois o símbolo K indica, por si só, que se trata do quociente das atividades em equilíbrio, cujo valor é único e não pode ser confundido com o quociente Q das atividades arbitrárias. Então, tem-se, como expressão termodinâmica da constante de equilíbrio,

$$K = \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \tag{9.50}$$

ou

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{9.51}$$

Como K é determinado por $\Delta G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^0$, conclui-se que a constante termodinâmica de equilíbrio:

a) é função da temperatura, porque os potenciais químicos μ_i^0 dependem da temperatura;

b) será independente da pressão sempre que os potenciais químicos μ_i^0 forem definidos para a pressão de 1 bar.

A função logarítmica (9.49) pode ser posta sob forma exponencial, isto é,

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \text{ou} \quad K = e^{A^\circ / RT} \tag{9.52}$$

Quanto mais elevada for a afinidade padrão, numa dada temperatura, tanto maior será a constante de equilíbrio, isto é, tanto mais o equilíbrio está deslocado a favor dos produtos, na temperatura considerada.

Os seguintes casos podem ser previstos:

1) $\Delta G^0 < 0 \qquad A^0 > 0 \qquad K > 1$

2) $\Delta G^0 = 0 \qquad A^0 = 0 \qquad K = 1$

3) $\Delta G^0 > 0 \qquad A^0 < 0 \qquad K < 1$

9.7 – OUTRAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A ISOTERMA DE REAÇÃO

Em virtude da equação (9.49), a isoterma de reação (9.31) pode ser escrita sob a forma:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \tag{9.53}$$

ou

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \tag{9.54}$$

Para não esquecer que ΔG é uma taxa de variação,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \tag{9.55}$$

Considerem-se, mais uma vez, as três situações que podem ocorrer numa reação, tendo em vista agora que K é constante numa dada temperatura, enquanto Q varia com a composição da mistura:

1) Q < K	$\Delta G < 0$	A > 0	$R \rightarrow P$
2) Q = K	$\Delta G = 0$	A = 0	$R \gg P$
3) Q > K	$\Delta G > 0$	A < 0	$R \leftarrow P$

A equação (9.54) mostra que a afinidade química de uma reação pode ser aumentada de duas maneiras:

a) diminuindo Q pelo aumento das atividades dos reagentes (adicionando-os à mistura) ou por redução das atividades dos produtos (removendo-os do sistema);

b) aumentando K pela alteração conveniente da temperatura: a constante de equilíbrio pode aumentar ou diminuir quando se eleva a temperatura, dependendo da reação considerada.

Note-se que as atividades são números sem dimensão, porque resultam da razão entre duas fugacidades (8.146). Por esse motivo, tanto a variável Q como a constante K *não possuem dimensão.*

A equação (9.54) mostra ainda que a dimensão de ΔG é a mesma de RT, ou seja, energia.mol^{-1}. Entretanto, ΔG refere-se à unidade de reação. Esta contradição é apenas aparente, porque a unidade de reação é uma conversão molar e λ tem a dimensão de "mol". De fato, em $\lambda = \Delta n_i / \nu_i$, o coeficiente ν_i é um número puro.

Mais uma observação deve ser feita em relação à isoterma de reação (9.54), onde ΔG, embora referida à unidade de reação, depende do tamanho desta unidade.

Assim, tomando-se uma unidade de reação n vezes maior do que (9.1), isto é,

$$n\,(aA + bB + \ldots) = n\,(lL + mM + \ldots)$$

deve-se ter

$$K' = K^n \qquad Q' = Q^n$$

$$\Delta G' = RT \ln \frac{Q'}{K'} = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right)^n = n \Delta G \tag{9.56}$$

Coisa semelhante acontece com qualquer grandeza específica. Assim, o volume específico de um corpo expresso em $L.kg^{-1}$ é um número mil vezes maior que o expresso em $L.g^{-1}$.

9.8 – CONTRIBUIÇÃO DA ENTALPIA DE REAÇÃO E DA ENTROPIA DE REAÇÃO PARA A AFINIDADE QUÍMICA

A energia de Gibbs de um sistema resulta da diferença:

$$G = H - TS \tag{8.2}$$

Como todo o processo espontâneo é acompanhado de diminuição de energia de Gibbs, conclui-se que um sistema evolui sempre na direção em que se verifica a diminuição na diferença $H - TS$, provocada, por exemplo, pela diminuição da entalpia e/ou pelo aumento de entropia até que, no equilíbrio, a diferença $H - TS$ atinja o valor mínimo compatível com as condições de pressão e temperatura em que se encontra o sistema.

Observe-se que, de modo diferente dos processos termodinâmicos, a espontaneidade dos processos mecânicos é determinada apenas pela diminuição de energia potencial.

Considere-se agora uma mistura na qual se processe uma reação química a temperatura e pressão constantes. Para um avanço infinitesimal da reação, em torno de um dado λ, tem-se de (8.2)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \tag{9.57}$$

ou

$$\Delta G = AH - T \Delta S \tag{9.58}$$

Esta relação entre três grandezas de reação mostra que o desnível de energia de Gibbs, ΔG, entre produtos e reagentes é determinado, em cada instante do evoluir da reação, pelo desnível de entalpia, ΔH, e pelo desnível de entropia, ΔS, multiplicado este último pela temperatura vigente. A equação (9.58) revela também que ΔH e ΔS competem na formação de ΔG, sendo que, a baixas temperaturas, ΔH é importante frente a $T\Delta S$, enquanto, a altas temperaturas, $T\Delta S$ é dominante frente a ΔH.

Como $\Delta G < 0$ numa reação espontânea, a afinidade química será favorecida sempre que $\Delta H < 0$ e/ou sempre que $\Delta S > 0$, reforçada esta última influência pela temperatura vigente.

Explica-se, assim, por que reações que, na temperatura ambiente são fortemente exotérmicas (como nas reações de combustão) são também muito espontâneas, com elevada constante de equilíbrio. Isso não impede que reações endotérmicas sejam também espontâneas, pois um $\Delta S > 0$ combinado a uma temperatura elevada pode compensar um $\Delta H > 0$, resultando $\Delta G < 0$.

A condição de espontaneidade e de equilíbrio pode ser escrita sob a forma

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \qquad (T, P) \tag{9.59}$$

de sorte que o sinal de ΔG fica determinado pelo sinal de ΔH e ΔS assim como pela temperatura.

Os seguintes casos podem ser considerados:

1) $\Delta H^{(-)} - T\Delta S^{(+)}$ (em *todas* as temperaturas $\Delta G < 0$);

2) $\Delta H^{(+)} - T\Delta S^{(-)}$ (em *todas* as temperaturas $\Delta G > 0$);

3) $\Delta H^{(-)} - T\Delta S^{(-)}$ (só a *baixas* temperaturas $\Delta G < 0$);

4) $\Delta H^{(+)} - T\Delta S^{(+)}$ (só a *altas* temperaturas $\Delta G < 0$).

Não se deve esquecer que ΔH e ΔS são desníveis (como ΔG) que variam à medida que a reação progride em direção ao equilíbrio numa dada temperatura. O equilíbrio será atingido quando os dois termos, ΔH e $T\Delta S$, tornam-se idênticos, isto é, quando

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \tag{9.60}$$

Um conceito errôneo da afinidade química foi proposto por Thomsen (1853) e Berthelot (1867). Como conseqüência de seus extensos trabalhos no campo da Termoquímica, eles constataram haver uma estreita relação entre o calor libertado numa reação e sua espontaneidade. Admitiram, por isso, que a diminuição de entalpia, por unidade de reação, era a medida da afinidade, isto é,

$$\mathrm{A} = -\Delta H \tag{9.61}$$

O Princípio de Thomsen-Berthelot não é exato, evidentemente, pois a influência da entropia de reação era desconhecida na época. Mesmo assim, em certos casos, ele não se afasta muito da realidade. Sucede que, para muitas reações, a diferença entre ΔG e ΔH é pequena na temperatura ambiente e torna-se cada vez menor à medida que a temperatura diminui.

De fato, a diferença

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S$$

tende a anular-se a baixas temperaturas, não só porque $T \to 0$, mas também porque $\Delta S \to 0$, já que as entropias dos reagentes e dos produtos diminuem gradualmente e se anulam no zero absoluto.

A Figura 9.3 mostra não só que as curvas ΔG e ΔH se aproximam de um valor comum quando $T \to 0$, mas o fazem assintoticamente.

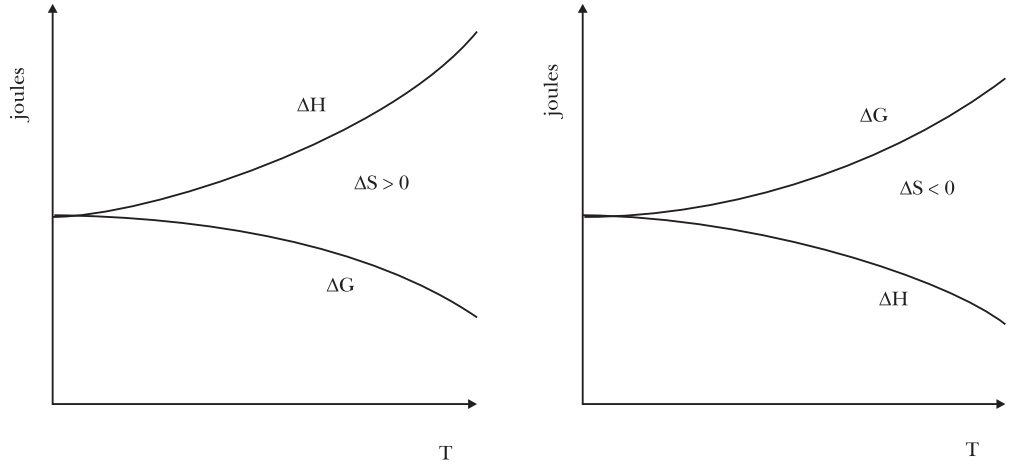


Figura 9.3 – Aproximação assintótica entre ΔG e ΔH

Deseja-se, agora, mostrar que o critério segundo o qual $\Delta G < 0$ numa reação espontânea, harmoniza-se com o critério, segundo a qual a espontaneidade de um processo é medida pela entropia criada no interior do sistema.

Realmente, segundo a equação (7.35)

$$\Delta S = \Delta S' + \sigma$$

e, num processo isotérmico e isobárico,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \sigma$$

onde $\sigma > 0$, se o processo for espontâneo. Desta última obtém-se:

$$T\Delta S - \Delta H = T\sigma \tag{9.62}$$

ou

$$-\Delta G = T\sigma \tag{9.63}$$

Como se vê, a diminuição de energia de Gibbs está relacionada à entropia criada por unidade de reação. Ao atingir-se o equilíbrio, ΔG e σ se reduzem a zero.

A equação (9.62) nada mais é que o "calor não compensado" de Clausius ou o "trabalho perdido" num processo isotérmico e isobárico, pois

$$T\Delta S - \Delta H = q_r - q = -(w_r - w) \geq 0$$

Note-se, por fim, que, caso os reagentes e os produtos sejam considerados em seus estados-padrão, a equação (9.58) é escrita:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{9.64}$$

9.9 – VARIAÇÃO DA AFINIDADE COM A TEMPERATURA. EQUAÇÕES DE GIBBS-HELMHOLTZ

A energia de Gibbs de reação, como foi visto, é uma função de estado

$$\Delta G\,(T, P, \lambda) \tag{9.20}$$

ou, em outras palavras, na expressão

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{9.16}$$

o potencial químico é função das mesmas variáveis.

Considere-se, em primeiro lugar, a influência da temperatura, derivando a equação (9.16) em relação à temperatura, permanecendo constantes P e λ:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Mas, segundo a equação (8.135),

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\tilde{S}_i$$

onde

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = -\sum_i \nu_i \tilde{S}_i$$

ou

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = -\Delta S \tag{9.65}$$

onde ΔS é a entropia de reação.

Portanto, como A = – Δ*G*,

$$\left(\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \Delta S \tag{9.66}$$

significando que a afinidade química aumenta com a temperatura sempre que a reação é acompanhada de aumento de entropia, sendo inverso o efeito quando $\Delta S < 0$.

Por outro lado, introduzindo a equação (9.65) em (9.58), obtém-se

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} \tag{9.67}$$

ou

$$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \tag{9.68}$$

Veja-se, também, como varia com a temperatura a razão $\Delta G/T$. Da equação (9.16), tira-se:

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Lembrando que

$$\left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,n_i} = -\frac{\tilde{H}_i}{T^2} \tag{8.140}$$

obtém-se

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = -\frac{\sum_i \nu_i \tilde{H}_i}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right]_{P,\lambda} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{9.69}$$

As equações (9.67) e (9.69) são conhecidas como equações de Gibbs-Helmholtz e devem ser comparadas com as equações (8.36) e (8.40) que têm o mesmo nome.

Em condições padronizadas, a equação (9.69) é escrita:

$$\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \tag{9.70}$$

e pode ser facilmente integrada para dar ΔG^0 a qualquer temperatura, conhecidas certas constantes de reação. Viu-se que ΔH^0 varia com a temperatura segundo

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3 + \ldots \tag{6.47}$$

Introduzindo esta expressão na equação (9.70), obtém-se

$$\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta H_0^0}{T^2} - \frac{\Delta\alpha}{T} - \frac{\Delta\beta}{2} - \frac{\Delta\gamma}{3}T + \ldots$$

que dá, por integração

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H_0^0}{T} - \Delta\alpha \ln T - \frac{\Delta\beta}{2}T - \frac{\Delta\gamma}{6}T^2 + \ldots + c$$

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - \Delta\alpha\, T \ln T - \frac{\Delta\beta}{2}T^2 - \frac{\Delta\gamma}{6}T^3 + \ldots + Tc \tag{9.71}$$

9.10 – VARIAÇÃO DA AFINIDADE COM A PRESSÃO

Derivando a equação (9.16) em relação à pressão, permanecendo constantes T e λ,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i}$$

Mas, segundo a equação (8.136),

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \tilde{V}_i$$

onde

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} = \sum_i \nu_i \tilde{V}_i$$

ou

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_{T,\lambda} = \Delta V \tag{9.72}$$

onde ΔV é o volume de reação, isto é, a diferença entre o volume dos produtos e o volume dos reagentes, por unidade de reação.

Além disso, como $A = -\Delta G$,

$$\left[\frac{\partial A}{\partial P}\right]_{T,\lambda} = -\Delta V \tag{9.73}$$

significando que a afinidade química aumenta com a pressão quando a reação é acompanhada de contração de volume, sendo inverso o efeito quando $\Delta V > 0$.

9.11 – EQUILÍBRIO QUÍMICO EM FASE GASOSA

A constante termodinâmica de equilíbrio

$$K = \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \tag{9.50}$$

é absolutamente geral e se aplica a quaisquer sistemas, ideais ou reais, homogêneos ou heterogêneos.

No entanto, a atividade de um componente é sempre expressa em função da variável de concentração mais conveniente, motivo por que K pode tomar diversas formas conforme o sistema considerado.

Suponham-se, em primeiro lugar, reações em fase gasosa, que são as mais importantes do ponto de vista da indústria química.

A atividade, em qualquer caso, é definida por:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \tag{8.146}$$

mas, segundo convenção internacional, o estado-padrão de um gás é o estado de fugacidade unitária ($f_i^0 = 1$ bar) na temperatura considerada, qualquer que ela seja. Portanto,

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{f_i}{1\,\text{bar}} = f_i \tag{9.74}$$

onde $a_i = f_i$ deve entender-se como um número puro (sem dimensão).

Nessas condições, a constante de equilíbrio de uma reação entre gases será:

$$K = K_f = \frac{f_L^l f_M^m \cdots}{f_A^a f_B^b \cdots} \tag{9.75}$$

ou

$$K = K_f = \prod_i f_i^{\nu_i}$$

Se as condições de pressão e temperatura forem tais que se possa admitir comportamento ideal da mistura gasosa, as fugacidades parciais poderão ser substituídas pelas pressões parciais. Essas, por sua vez, poderão ser expressas em função das molaridades ou das frações molares (seção 2.6), de sorte que

$$a_i = f_i = P_i = c_i RT = x_i P \tag{9.76}$$

Introduzindo esses valores na equação (9.75), obtém-se

$$K = \frac{P_L^l P_M^m \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} = \frac{c_L^l c_M^m \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} (RT)^{\Delta\nu} = \frac{x_L^l x_M^m \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} P^{\Delta\nu} \tag{9.77}$$

onde

$$\Delta\nu = (l + m + \ldots) - (a + b + \ldots) \tag{9.78}$$

ou

$$\Delta\nu = \sum_i \nu_i$$

sendo $\Delta\nu$ a variação estequiométrica do número de móis.

As relações (9.77) podem ser postas sob a forma:

$$K = K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu} \tag{9.79}$$

sendo

$$K_P = \frac{P_L^l P_M^m \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} \quad \text{ou} \quad K_P = \prod_i P_i^{\nu_i} \tag{9.80}$$

$$K_c = \frac{c_L^l c_M^m \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} \quad \text{ou} \quad K_c = \prod_i c_i^{\nu_i} \tag{9.81}$$

$$K_x = \frac{x_L^l x_M^m \cdots}{x_A^a x_B^b \cdots} \quad \text{ou} \quad K_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \tag{9.82}$$

Como K é constante numa dada temperatura, o mesmo se pode dizer de K_P e K_c, mas K_x só será constante se a pressão for mantida constante, como se depreende da equação (9.79). Em outras palavras, K_x é uma forma da constante de equilíbrio de reações em fase gasosa que depende não só da temperatura *mas também da pressão.*

Lembrando que

$$c_i = \frac{n_i}{V} \qquad\qquad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

as relações (9.79) permitem escrever

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta\nu} \tag{9.83}$$

$$K_P = K_x P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta\nu} \tag{9.84}$$

sendo

$$K_n = \frac{n_L^l n_M^m \cdots}{n_A^a n_B^b \cdots} \tag{9.85}$$

uma grandeza que, tal como K_x, depende não só da temperatura mas também da pressão.

Comparando a equação (9.83) com a (9.84), vê-se que

$$\frac{RT}{V} = \frac{P}{\sum_i n_i}$$

como deve ser numa mistura de gases ideais, cuja equação de estado é

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{2.24}$$

Em condições muito afastadas da idealidade, as fugacidades não podem ser substituídas pelas pressões sem que haja variações consideráveis no valor de K_P. Nesses casos,

$$f_i = \gamma_i P_i \tag{8.155}$$

sendo necessário conhecer os coeficientes de fugacidade dos componentes da mistura.

Tem-se, então, para a constante (9.75)

$$K_f = \frac{P_L^l P_M^m \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} \frac{\gamma_L^l \gamma_M^m \cdots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \cdots} \tag{9.86}$$

ou

$$K_f = K_P K_\gamma \tag{9.87}$$

Este produto é constante numa dada temperatura, mas não cada um dos fatores isoladamente. Se a mistura se aproximar das condições ideais,

$$K_\gamma \to 1 \qquad K_f \to K_P$$

Em vez do coeficiente de fugacidade, γ_i, de um componente na mistura gasosa, pode-se usar com boa aproximação o coeficiente de fugacidade $\gamma_i^\otimes$, do componente puro sob uma pressão igual à pressão P da mistura, como foi visto na seção 8.25. Então,

$$K_f = K_P K_\gamma^\otimes$$

Voltando à isoterma de reação

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \tag{9.54}$$

note-se que K é um valor particular do quociente Q e por isso, as unidades de atividade usadas em Q devem ser usadas também em K. Assim, numa reação entre gases, pode-se ter, alternativamente, na equação (9.54),

$$\frac{Q}{K} = \frac{Q_f}{K_f} = \frac{Q_P}{K_P} = \frac{Q_c}{K_c} = \frac{Q_x}{K_x} = \frac{Q_n}{K_n}$$

Quando Q = 1, tem-se a energia de Gibbs padrão:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

onde, numa reação entre gases, $K = K_f$. Mas, se os gases forem ideais, K_f pode ser substituído por qualquer das alternativas:

$$K_f = K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu}$$

Note-se que a constante de equilíbrio, em qualquer de suas formas, é um número puro porque a atividade, em qualquer de suas formas, não possui dimensão. O fato pode ser explicado repetindo-se as relações (9.76):

$$a_i = \frac{f_i}{f} = \frac{f_i}{1\,\text{bar}} = \frac{P_i}{1\,\text{bar}} = \frac{c_i}{1\,\text{mol.L}^{-1}} \frac{RT}{1\,\text{bar.L.mol}^{-1}} = \frac{x_i P}{1\,\text{bar}}$$

Tanto K_P como K_c são adimensionais. A escolha do estado-padrão para a pressão, P^0, e para a concentração, c^0, irão determinar as unidades de R a serem utilizadas. Se for considerado o estado-padrão de pressão igual a 1 bar e de concentração igual a 1 mol.L^{-1}, R deve ser expresso como 0,083145 L.bar.mol^{-1}.

Exemplo 9.2

Numa mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio químico, a 400°C, as pressões parciais dos três gases eram, respectivamente, 17,9 bar; 12,7 bar e 2,45 bar.

1) Calcular K_P para a reação:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) = 2\,NH_3\,(g)$$

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{(2{,}45)^2}{17{,}9 \times (12{,}7)^3} = 1{,}64 \times 10^{-4}$$

2) Calcular K_P para a reação inversa:

$$K_P = \frac{1}{1{,}64 \times 10^{-4}} = 6{,}1 \times 10^3$$

3) Calcular K_P para a metade da reação escrita:

$$K_P = \sqrt{1{,}64 \times 10^{-4}} = 1{,}28 \times 10^{-2}$$

4) Calcular K_c e K_x para a reação escrita, para a qual $\Delta\nu = -2$ e $P = 33{,}05$ bar:

$$K_c = K_P\,(RT)^{-\Delta\nu} = 1{,}64 \text{ x } 10^{-4}\ (0{,}0831 \text{ x } 673)^2 = 5{,}13 \text{ x } 10^{-1}$$

$$K_x = K_P\,P^{-\Delta\nu} = 1{,}64 \text{ x } 10^{-4}\ (33{,}05)^2 = 1{,}791 \text{ x } 10^{-1}$$

5) Em que direção avançará a reação, numa mistura em que as pressões parciais do nitrogênio, do hidrogênio e da amônia são, respectivamente, 10 bar; 20 bar e 3 bar?

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$Q = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{3^2}{10 \times 20^3} = 1{,}125 \times 10^{-4}$$

$$\Delta G = 8{,}314 \times 673 \times \ln \frac{1{,}125 \times 10^{-4}}{1{,}64 \times 10^{-4}} = -2109 \text{ J}$$

$$\text{A} = 2109 \text{ J}$$

A reação é espontânea no sentido *direto*.

9.12 – EQUILÍBRIO QUÍMICO EM MISTURAS LÍQUIDAS

Suponha-se que os reagentes *A, B,...* e os produtos *L,M,...* são líquidos miscíveis, que formam uma solução ideal. Nesse caso, os componentes obedecem à Lei de Raoult e, como conseqüência, suas atividades serão iguais às respectivas frações molares, tomando-se, como estado-padrão de um componente, o componente *puro*, na mesma temperatura e pressão, sob as quais se encontra a solução. Nesse caso, a constante de equilíbrio será dada por:

$$K_n = \frac{n_L^l n_M^m \ldots}{n_A^a n_B^b \ldots} \tag{9.88}$$

Se a mistura não for ideal, a atividade de um componente ainda é função da fração molar, segundo

$$a_i = \gamma_i x_i$$

onde o coeficiente de atividade γ_i varia com x_i e tende para a unidade quando $x_i \to 1$.

A constante de equilíbrio será, então,

$$K = K_x K_\gamma \tag{9.89}$$

9.13 – EQUILÍBRIO QUÍMICO ENTRE SOLUTOS

Suponha-se que *A*, *B*,... assim como *L*,*M*,... são solutos de uma solução *diluída*, cujo solvente é inerte. Então, os solutos obedecem à Lei de Henry e, como conseqüência, suas atividades serão iguais às respectivas frações molares, tomando-se, como estado-padrão de um soluto, o soluto *puro*, porém em estado de extrema rarefação.

Além disso, em solução diluída, fração molar, molaridade e molalidade de um soluto guardam entre si uma relação de proporcionalidade

$$x_i \propto m_i \propto c_i$$

o que faculta três formas da constante de equilíbrio químico entre solutos de uma solução diluída: K_x, K_c e K_m.

Em solução menos diluída, os componentes não obedecem à Lei de Henry e coeficientes de atividade devem ser introduzidos, resultando três formas de atividade:

$$a_x = \gamma x \qquad a_m = \gamma' m \qquad a_c = \gamma'' c \tag{9.90}$$

9.14 – VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA. EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF

Em dada temperatura, a energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio estão relacionadas pela equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{9.49}$$

ou

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \tag{9.91}$$

Derivando em relação à temperatura

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^0/T)}{dT}$$

onde a condição de pressão constante é omitida, porque ΔG^0 é definida para a pressão de 1 bar e, assim, a constante de equilíbrio, *K*, não depende da pressão. Combinando, agora, com a equação de Gibbs-Helmholtz (9.70), obtém-se:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{9.92}$$

Esta equação, conhecida como equação de van't Hoff, dá a taxa de variação do logaritmo da constante de equilíbrio com a temperatura, em torno de uma certa temperatura T, sendo ΔH^0 a entalpia-padrão de reação nesta mesma temperatura T. Vê-se que, quando cresce a temperatura, K aumenta nas reações endotérmicas ($\Delta H^0 > 0$) e diminui nas reações exotérmicas ($\Delta H^0 < 0$).

Lembrando que $dT/T^2 = -d(1/T)$, a equação (9.92) pode ser escrita sob a forma

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \tag{9.93}$$

mostrando que a variação de ln K com $1/T$ é linear se ΔH^0 for considerada independente da temperatura, o que é admissível para um intervalo de temperatura não muito grande.

9.15 – A EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF EM SISTEMAS GASOSOS

A equação (9.92) é absolutamente geral. Entretanto, nas reações em fase gasosa, admitindo o comportamento ideal dos componentes,

$$K = K_P = K_c\ (\mathrm{RT})^{\Delta \nu} = K_x P^{\Delta \nu} \tag{9.79}$$

Por isso, conforme se utilize K_P, K_c ou K_x, a equação de van't Hoff assume formas distintas. Em primeiro lugar, como $K = K_P$, tem-se:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{9.94}$$

Querendo empregar K_c, tira-se da equação (9.79):

$$\ln K_c = \ln K_P - \Delta \nu \ln R - \Delta \nu \ln T$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} - \Delta \nu \frac{d \ln T}{dT}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} - \frac{\Delta \nu}{T}$$

Introduzindo a equação (9.94):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{\Delta \nu}{T} = \frac{\Delta H^0 - \Delta \nu\ RT}{RT^2}$$

Lembrando agora que

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta\nu)_g RT \tag{6.20}$$

resulta, como segunda forma da equação de van't Hoff em sistemas gasosos,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{9.95}$$

Por fim, querendo-se utilizar K_x, tira-se da equação (9.79)

$$\ln K_x = \ln K_P - \Delta\nu \ln P$$

Como K_x depende da pressão,

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P - \Delta\nu \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_P$$

Sendo nula a última derivada, basta introduzir a equação (9.94) para obter-se:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{9.96}$$

9.16 – VARIAÇÃO DE K_X COM A PRESSÃO EM SISTEMAS GASOSOS

Embora a constante K seja independente da pressão, a quantidade K_x referente a sistemas *gasosos ideais* varia com a pressão como é mostrado a seguir.

Voltando à equação (9.79),

$$\ln K_x = \ln K - \Delta\nu \ln P$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T - \Delta\nu \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P} \tag{9.97}$$

Esta equação dá a taxa de variação do logaritmo de K_x com a pressão, a temperatura constante, em torno de uma certa pressão P. Como se vê, K_x cresce quando aumenta a pressão nas reações gasosas em que há diminuição do número estequiométrico de móis ($\Delta\nu < 0$), ou seja, nas reações em que o volume de reação é negativo ($\Delta V < 0$).

Realmente, em reação entre gases ideais, a temperatura e pressão constantes, pode-se escrever

$$P\,(V_2 - V_1) = (\nu_2 - \nu_1)\,RT$$

$$P\Delta V = \Delta\nu RT$$

representando V_2 o volume dos produtos e V_1 o volume dos reagentes, por unidade de reação. Introduzindo em (9.97):

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \tag{9.98}$$

9.17 – INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF

A forma integrada da equação de van't Hoff é de grande utilidade por dois motivos:

a) conhecida a constante de equilíbrio numa dada temperatura, é possível calcular o seu valor em outra temperatura;

b) conhecidos os valores das constantes de equilíbrio em duas temperaturas pode-se calcular a entalpia de reação média entre essas temperaturas.

Em primeira instância, admita-se que a entalpia de reação ΔH^0 não varia com a temperatura, o que permite fazer uma integração simples da equação de van't Hoff. Da equação (9.92), obtém-se sucessivamente:

$$d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R}\frac{dT}{T^2} \tag{9.99}$$

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R}\int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} + c \tag{9.100}$$

Esta é uma relação linear semelhante à fórmula da pressão de vapor e pode ser representada por:

$$\ln K = -\frac{a}{T} + c \tag{9.101}$$

onde – a é o parâmetro angular, enquanto a constante de integração, c, é o parâmetro linear da reta. A inclinação dessa, como é mostrado na Figura 9.4, fica determinada em grandeza e sinal pela entalpia de reação ΔH^0, pois

$$a = \frac{\Delta H^0}{R}$$

A equação logarítmica (9.100) pode ser posta sob forma exponencial, isto é,

$$\text{K} = \text{constante } e^{-\Delta H^0/\text{RT}} \tag{9.102}$$

mostrando que K aumenta exponencialmente com a temperatura quando $\Delta H^0 > 0$ e tende a um máximo, pois o expoente negativo aumenta e se aproxima de um valor nulo. Verifica-se o contrário quando $\Delta H^0 < 0$, porque então o expoente é positivo e diminui, aproximando-se mais uma vez do valor nulo (Figura 9.4).

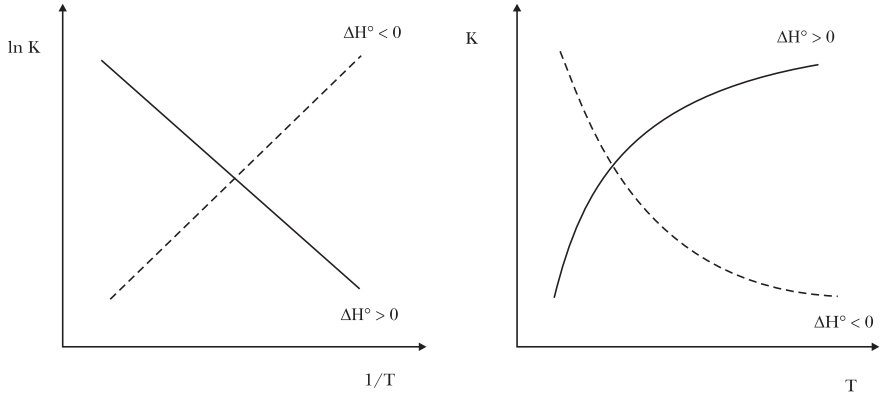


Figura 9.4 – Constante de equilíbrio e temperatura

É de interesse mostrar também que o coeficiente linear c na equação (9.101) fica determinado, em grandeza e sinal, pela entropia de reação ΔS^0. Lembrando que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, obtém-se de (9.91):

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{9.103}$$

Comparando com a equação (9.100), verifica-se que:

$$c = \frac{\Delta S^0}{R}$$

Se a equação (9.99) for integrada entre os limites T_1 e T_2, aos quais correspondem os valores K_1 e K_2 da constante de equilíbrio, obtém-se:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ou

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{9.104}$$

onde ΔH^0 é constante e pode ser considerado como a média entre os valores $(\Delta H^0)_1$ e $(\Delta H^0)_2$ nas temperaturas T_1 e T_2.

A utilidade desta equação está em que, se ΔH^0 for conhecido, assim como a constante de equilíbrio, numa dada temperatura, pode-se calculá-la numa outra temperatura não muito afastada da primeira, de modo a admitir-se a constância de ΔH^0.

Por outro lado, pode-se calcular o valor médio de ΔH^0 entre duas temperaturas, caso sejam conhecidas as constantes de equilíbrio nessas temperaturas:

$$\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \tag{9.105}$$

Exemplo 9.3

Seja a reação

$$N_2O_4\,(g) \;=\; 2\,NO_2\,(g)$$

para a qual, na temperatura de 27°C,

$$K = 0{,}166$$

e

$$\Delta H^0 = 61{,}9 \text{ kJ}$$

Calcular K a 77°C.

Da equação (9.104), tira-se

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} + \ln K_1$$

$$\ln K_2 = \frac{61900}{8{,}314} \frac{350 - 300}{350 \times 300} + \ln 0{,}166$$

$$\ln K_2 = 1{,}75$$

$$K_2 = 5{,}75$$

Exemplo 9.4

Seja a reação

$$SO_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \;=\; SO_3\,(g)$$

para a qual $K = 6{,}55$ a 900 K e $K = 1{,}86$ a 1000 K. Calcular o calor de reação médio entre essas temperaturas.

Da equação (9.105),

$$\Delta H^0 = 8{,}314 \times \frac{1000 \times 900}{1000 - 900} \ln \frac{1{,}86}{6{,}55}$$

$$\Delta H^0 = -94{,}2 \text{ kJ}$$

Em segunda instância, considere-se a integração completa da equação de van't Hoff. Nesse caso, deve-se levar em conta a variação da entalpia-padrão de reação, ΔH^0, com a temperatura, segundo

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha\, T + \frac{1}{2}\Delta\beta\, T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma\, T^3 + \ldots \tag{6.47}$$

onde ΔH_0^0 é uma constante de integração.

Introduzindo essa expressão na equação (9.99), obtém-se, sucessivamente,

$$d \ln K = \left(\frac{\Delta H_0^0}{R} \frac{1}{T^2} + \frac{\Delta\alpha}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta\beta}{2R} + \frac{\Delta\gamma}{3R} T + \ldots \right) dT \tag{9.106}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta\alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta\beta}{2R} T + \frac{\Delta\gamma}{6R} T^2 + \ldots + c \tag{9.107}$$

Esta equação dará a constante de equilíbrio químico em qualquer temperatura, se forem previamente conhecidas as constantes que nela figuram. Entre essas, contam-se as constantes empíricas $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$,... que são obtidas das capacidades térmicas dos componentes da reação, encontradas em tabelas e válidas, em geral, para um certo intervalo de temperatura (geralmente 273 K a 1500 K). A constante ΔH_0^0 pode ser obtida da equação (6.43), se for conhecido ΔH^0 numa dada temperatura. A constante de integração c pode ser obtida da equação (9.107), se for conhecido pelo menos um valor da constante K numa dada temperatura, pois $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$,... e ΔH_0^0 já foram previamente determinados.

A equação (9.107) não é, evidentemente, uma função linear como (9.100), podendo-se representá-la por:

$$\ln K = -\frac{a}{T} + b \ln T + dT + eT^2 + \ldots + c \tag{9.108}$$

onde *a, b, d, e,... c* são constantes que só dependem da reação considerada.

Finalmente, a integração da equação (9.106) entre duas temperaturas dá:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_0^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta\alpha}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta\beta}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{\Delta\gamma}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \ldots \qquad (9.109)$$

equação cuja utilidade é a mesma de (9.104), sendo porém mais exata.

Em virtude da relação

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (9.49)$$

basta multiplicar a equação (9.107) por $(-RT)$ para reproduzir a equação (9.71), que dá ΔG^0 em qualquer temperatura.

9.18 – PRINCÍPIO DO EQUILÍBRIO MÓVEL

Quando um sistema está em equilíbrio, qualquer modificação de uma de suas variáveis que determinam esse estado produzirá ruptura no equilíbrio e *evolução do sistema na direção que lhe permita moderar esta variação* e atingir novo estado de equilíbrio.

Este princípio, estabelecido independentemente por Le Chatelier (1885) e por Braun (1886), pode ser considerado como o equivalente à Lei da Inércia dos fenômenos mecânicos.

Considere-se o caso de uma reação química como a representada pela equação (9.1). Atingido o equilíbrio, $\Delta G = 0$ e o sistema fica determinado pelas seguintes variáveis intensivas:

$$T, P\,(a_A, a_B, \ldots, a_L, a_M, \ldots)_{eq}$$

A alteração de qualquer dessas variáveis vai modificar ΔG, que se tornará negativo, ou positivo, fazendo a reação avançar no sentido que lhe permite moderar esta alteração e atingir novo estado de equilíbrio em que novamente $\Delta G = 0$. O que se convencionou chamar de deslocamento do equilíbrio químico é conseqüência, portanto, de uma alteração momentânea na afinidade química de um valor nulo para um valor diferente de zero, para retomar em seguida o valor nulo.

Considere-se, então, sucessivamente, o efeito de uma alteração na temperatura, na pressão e na composição de um sistema em equilíbrio químico.

1) *Influência do acréscimo de temperatura*

De acordo com o Princípio de Le Chatelier, um acréscimo na temperatura ($\Delta T > 0$) produzirá um avanço da reação no sentido endotérmico ($\Delta H > 0$), de modo a moderar o aumento de temperatura, até alcançar um novo estado de equilíbrio, em que a composição e a temperatura serão diferentes das iniciais. Aliás, a variação da composição se deve, nesse caso, a uma variação da constante de equilíbrio, por efeito da temperatura, como se vê pelo exame da equação de van't Hoff.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (9.92)$$

Três casos podem ser considerados para um ($\Delta T > 0$):

1) $\Delta H^0 > 0$ $\qquad \dfrac{d \ln K}{dT} > 0 \qquad R \rightarrow P$

2) $\Delta H^0 < 0$ $\qquad \dfrac{d \ln K}{dT} < 0 \qquad R \leftarrow P$

3) $\Delta H^0 = 0$ $\qquad \dfrac{d \ln K}{dT} = 0 \qquad R \gg P$

É evidente que, para um $\Delta T < 0$, o efeito seria exatamente o oposto, excetuado o terceiro caso, em que é sempre nulo. A Figura 9.5 mostra a influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio para diversas reações.

2) *Influência de acréscimo na pressão*

Um acréscimo na pressão ($\Delta P > 0$) produzirá um avanço da reação no sentido em que houver uma redução de volume ($\Delta V < 0$), para moderar o aumento de pressão, até alcançar o estado de equilíbrio em que a composição e a pressão serão diferentes das iniciais. Mas, nesse caso, *a constante de equilíbrio K não se altera*, pois a temperatura permanece constante.

O volume de reação possui valor apreciável apenas nas reações em que *gases* se formam ou desaparecem. Tome-se o caso particular em que todos os componentes são gases ideais. Então, como já foi visto,

$$K_P = K_x P^{\Delta \nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta \nu} \tag{9.84}$$

Três casos podem ser considerados para um $\Delta P > 0$:

1) $\Delta \nu > 0$ $\qquad K_n$ diminui $\qquad R \leftarrow P$

2) $\Delta \nu < 0$ $\qquad K_n$ aumenta $\qquad R \rightarrow P$

3) $\Delta \nu = 0$ $\qquad K_n$ não se altera $\qquad R \gg P$

É óbvio que para um $\Delta P < 0$, o efeito seria o oposto, excetuado o último caso em que o efeito é sempre nulo.

3) *Influência da adição de um componente inerte*

Considere-se o caso em que os componentes são gases ideais em equilíbrio químico, a temperatura e pressão constantes. A adição de um gás inerte vai diluir reagentes e produtos, reduzindo as suas frações molares na mistura. Se $\Delta \nu > 0$, a diluição dos produtos é proporcionalmente maior que a dos reagentes e a reação tende a deslocar-se no sentido dos produtos para moderar este efeito.

A mesma equação (9.84) permite prever este resultado, pois a presença de um gás inerte não afeta K, mas aumenta $\sum_i n_i$, podendo-se prever três casos:

1) $\Delta\nu > 0$ $\quad$ K_n aumenta $\quad$ $R \rightarrow P$

2) $\Delta\nu < 0$ $\quad$ K_n diminui $\quad$ $R \leftarrow P$

3) $\Delta\nu = 0$ $\quad$ K_n não se altera $\quad$ $R \gg P$

4) *Influência da adição de um componente ativo*

A adição de um componente da reação ao sistema de equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, provocará um avanço da reação no sentido em que se verifica o consumo do componente, até estabelecer-se um novo estado de equilíbrio em que a composição é diferente da anterior, embora a constante de equilíbrio tenha-se mantido inalterada. Efeito oposto terá, evidentemente, a remoção de um componente do sistema em equilíbrio. Esta previsão do Princípio de Le Chatelier se identifica com a Lei da Ação das Massas e está implícita na expressão da constante de equilíbrio (9.50).

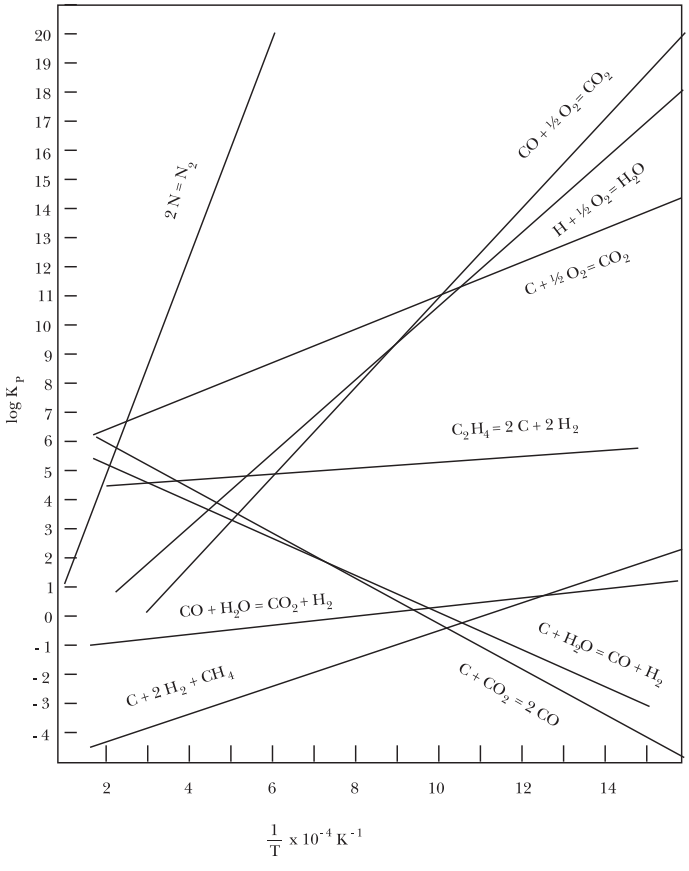


Figura 9.5 – Variação da constante de equilíbrio de algumas reações com a temperatura

9.19 – DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Para determinar experimentalmente a constante de equilíbrio químico:

a) devem ser dadas as quantidades *iniciais* dos reagentes e dos produtos postos em reação num certo volume, em dadas condições de temperatura e pressão;

b) é necessário determinar o avanço da reação ao atingir-se o equilíbrio, com o que ficam determinadas as quantidades dos reagentes e produtos em equilíbrio, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

No que segue, admite-se que os sistemas considerados sejam soluções ideais, ou soluções diluídas, de sorte que as atividades podem ser substituídas pelas pressões parciais, frações molares, molalidades ou molaridades.

Seja novamente a reação simbólica (9.1), supondo-se que todos os componentes sejam *gases ideais*, de modo que a constante de equilíbrio possa ser expressa por:

$$K_P = K_x P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta\nu} \tag{9.84}$$

O equilíbrio químico é alcançado após um certo avanço da reação, mas admitindo-se que esse avanço seja no sentido reagentes → produtos ($\lambda > 0$), a composição do sistema pode ser representada de acordo com a Tabela 9.2.

TABELA 9.2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MÓIS DOS COMPONENTES DE UMA REAÇÃO GENÉRICA $aA + bB + \ldots = lL + mM + \ldots$

Componentes	Nº móis no início	Nº móis no equilíbrio
A	n_A^0	$n_A = n_A^0 - \lambda a$
B	n_B^0	$n_B = n_B^0 - \lambda b$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
L	n_L^0	$n_L = n_L^0 + \lambda l$
M	n_M^0	$n_M = n_M^0 + \lambda m$

Os valores da última coluna dão K_n, de sorte que a equação (9.84) toma a forma

$$K_P = \frac{(n_L^0 + \lambda l)^l (n_M^0 + \lambda m)^m \ldots}{(n_A^0 - \lambda a)^a (n_B^0 - \lambda b)^b \ldots} \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta\nu} \tag{9.110}$$

onde $\sum_i n_i$ é o número de móis gasosos no equilíbrio, ou seja,

$$\sum_i n_i = (n_A^0 - \lambda a) + (n_B^0 - \lambda b) + \ldots + (n_L^0 + \lambda l) + (n_M^0 + \lambda m) + \ldots$$

$$\sum_i n_i = n_A^0 + n_B^0 + \ldots + n_L^0 + n_M^0 + \ldots + \lambda\Delta\nu \tag{9.111}$$

Como se vê pelo exame das equações (9.110) e (9.111), a constante de equilíbrio fica determinada pelo avanço λ da reação no equilíbrio, pois a composição inicial é dada. Mas λ pode ser obtido experimentalmente pela medida da quantidade de um reagente consumido ou de um produto formado, enquanto o sistema evolui do estado inicial ao estado de equilíbrio. De fato, para qualquer componente da reação *i*,

$$\lambda = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico com sinal positivo para os produtos e com sinal negativo para os reagentes.

A determinação de Δn_i exige evidentemente uma análise da mistura em equilíbrio, podendo ser usados com este fim tanto métodos químicos como físicos.

1) *Métodos físicos de análise*

Os métodos físicos têm a vantagem de não perturbar as misturas em equilíbrio, mas eles só podem ser usados em casos simples. Em princípio, qualquer propriedade física que varie com a composição do sistema pode ser empregada.

Toda a reação que ocorre com desaparecimento ou formação de gases é acompanhada de uma variação proporcional de pressão, quando for conduzida a volume constante numa dada temperatura. Considere-se, em particular, o caso da dissociação em fase gasosa.

$$A = L + M$$

Partindo de n_A^0 móis de *A* puro ter-se-á, para o avanço da reação,

$$\lambda = \frac{n_A - n_A^0}{-1} = \frac{n_A^0 - n_A}{1} = n_A^0 - n_A \tag{9.112}$$

Por outro lado, já se sabe que o grau de dissociação é definido por:

$$\alpha = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$$

Comparando as duas equações, vê-se que

$$\lambda = \alpha n_A^0 \tag{9.113}$$

e, assim, no caso em que $n_A^0 = 1$, $\lambda = \alpha$.

Nessas condições, a determinação do avanço da reação equivale à determinação do grau de dissociação. Esse, por sua vez, é obtido da equação de estado das misturas de gases ideais, admitindo-se que os gases *A, L, M* se comportam como ideais:

$$PV = \sum_i n_i RT = n_A^0 (1 + \alpha) RT$$

$$\alpha = \frac{PV}{n_A^0 RT} - 1$$

Seja uma reação em fase gasosa, da qual participe o hidrogênio, tal como

$$3\ H_2\ (g) + SO_2\ (g) = 2\ H_2O\ (g) + H_2S\ (g)$$

A pressão parcial, $P_{H_2}^0$, do hidrogênio, na mistura inicial, é dada pela composição inicial da mistura. Se for possível determinar experimentalmente a pressão parcial, P_{H_2}, do hidrogênio na mistura após atingido o equilíbrio químico, o avanço da reação será dado pela variação da pressão parcial do hidrogênio, ou seja,

$$\lambda = \frac{n_{H_2} - n_{H_2}^0}{-3} = \frac{n_{H_2}^0 - n_{H_2}}{3} = \frac{P_{H_2}^0 - P_{H_2}}{3}$$

A medida da pressão parcial do hidrogênio no equilíbrio baseia-se na propriedade que têm os metais da família da platina de se tornarem permeáveis ao hidrogênio em temperaturas elevadas.

A mistura gasosa, já em equilíbrio químico, circula num recipiente, *R*, aquecido num forno elétrico na temperatura desejada. Um bulbo, *B*, de paládio, ligado a um dispositivo manométrico, *M*, encontra-se no interior do recipiente (Figura 9.6). O hidrogênio da mistura, e unicamente este, é capaz de difundir para o interior do bulbo, onde sua pressão, medida pelo manômetro, torna-se igual à sua pressão parcial na mistura.

Este método foi empregado por Löwenstein (1906) no estudo do equilíbrio da dissociação de vapor de água a altas temperaturas:

$$H_2O\ (g) = H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g)$$

assim como no estudo da dissociação dos gases HCl, HBr, HI e H_2S.

A variação de certas propriedades ópticas pode ser utilizada na determinação do avanço da reação. Especialmente a medida da absorção da luz permite determinar a variação da concentração de um componente corado que é produzido ou consumido durante uma reação.

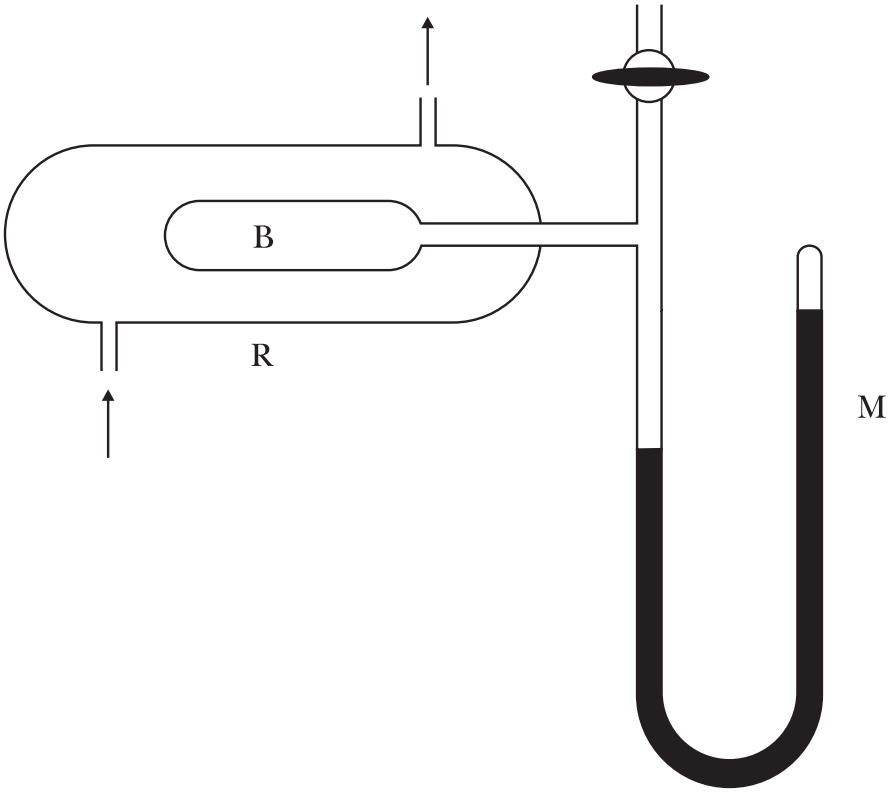


Figura 9.6 – Medida da pressão parcial do hidrogênio

Pode-se ainda determinar a variação da composição de uma mistura gasosa binária pela variação do índice de refração. Foi assim que se estudou a redução de óxidos metálicos pelo CO, determinado refratometricamente a composição das misturas CO e CO_2.

2) *Métodos químicos de análise*

Aparentemente, o meio mais simples para se determinar a composição de um sistema em equilíbrio é a análise química comum. Todavia, a introdução de um reagente na mistura em equilíbrio, atuando sobre qualquer dos componentes, vai produzir um deslocamento do equilíbrio. Portanto, o método só é aplicável quando as velocidades das reações direta e inversa, que condicionam o equilíbrio, são tão reduzidas que não haverá perturbação sensível do equilíbrio durante a análise.

Sabe-se que a temperatura influi consideravelmente na velocidade da reação. Por isso, reduzindo bruscamente a temperatura, isto é, "congelando o equilíbrio", as velocidades de reação tor-

nam-se tão lentas que o sistema pode ser analisado sem modificação apreciável da composição que possuía na temperatura inicial.

A reação se processa num recipiente *fechado*, a uma temperatura suficientemente elevada (temperatura na qual se quer determinar a constante de equilíbrio) e, uma vez estabelecido o equilíbrio, o conteúdo é esfriado bruscamente.

Este processo foi usado por Bodenstein (1894-99) em seu trabalho clássico sobre a reação do ácido iodídrico:

$$H_2\ (g) + I_2\ (g)\ + 2\ HI\ (g)$$

Ele partia de quantidades conhecidas de HI ou de misturas de H_2 e I_2, de modo que o equilíbrio era atingido de ambos os lados da reação, em temperaturas situadas entre 300°C e 400°C. Para proceder à análise, as ampolas contendo as misturas em equilíbrio eram refrigeradas por imersão e rompidas sob uma solução alcalina diluída. O hidrogênio residual era medido volumetricamente, enquanto HI e I_2 eram dosados quimicamente.

Uma mistura gasosa de composição conhecida é introduzida num reator aquecido em forno elétrico (Figura 9.7), geralmente em presença de um catalisador, *K*, em temperatura medida por um par termelétrico, *T*.

O equilíbrio químico é rapidamente estabelecido e a mistura resultante escoa lentamente por um capilar, *C*, onde esfria a temperatura ambiente. Assim resfriado, o gás é analisado. Este método foi utilizado no estudo dos equilíbrios de dissociação, ou de síntese, de gases como H_2O, SO_3, NH_3, e de outros equilíbrios gasosos.

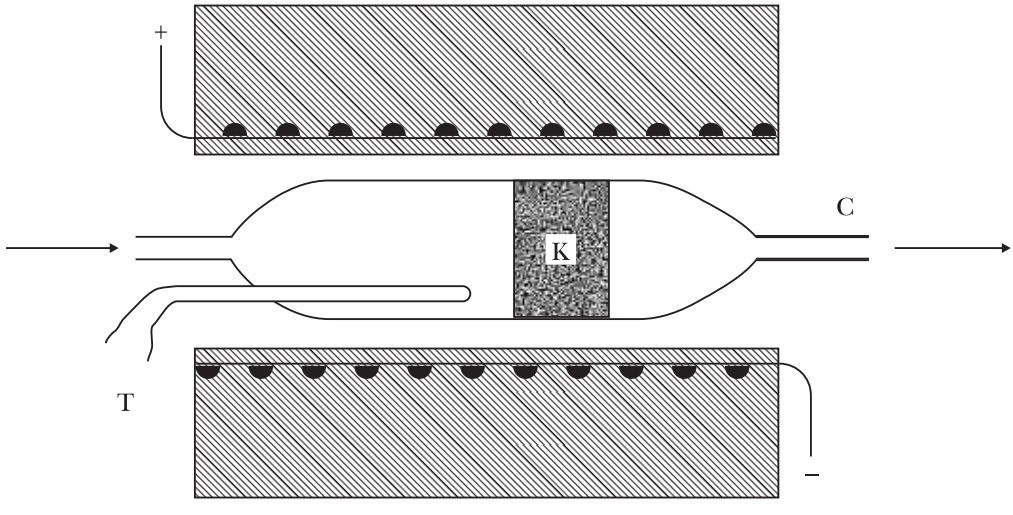


Figura 9.7 – Estudo de equilíbrios gasosos pelo método dinâmico

9.20 – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DE DADOS CALORIMÉTRICOS E POTENCIOMÉTRICOS

A determinação da constante de equilíbrio mediante a análise do sistema em equilíbrio não é tarefa muito fácil, principalmente quando, na temperatura da experiência, o equilíbrio está muito deslocado, ou a favor dos produtos ou a favor dos reagentes, isto é, quando K é muito grande ou muito pequeno.

Felizmente a constante de equilíbrio está relacionada com a energia de Gibbs padrão de reação, segundo

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \tag{9.49}$$

ou

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} \tag{9.52}$$

de modo que qualquer processo que permita determinar ΔG^0 leva implicitamente ao conhecimento da constante de equilíbrio.

Dados calorimétricos e dados potenciométricos permitem determinar a energia de Gibbs padrão de reação, como é explicado nos tópicos seguintes.

9.21 DETERMINAÇÃO DE ΔG^0 EM FUNÇÃO DE ΔH^0 E ΔG^0

Seja novamente a equação

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{9.64}$$

segundo a qual a energia de Gibbs padrão de reação pode ser obtida a partir da entalpia-padrão de reação e da entropia-padrão de reação, quantidades essas que são dadas por medidas calorimétricas.

O calor de reação, ΔH^0, é medido num calorímetro, ou pode ser calculado em função dos calores de formação dos componentes, segundo

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_i \tag{6.22}$$

A entropia de reação, por sua vez, é dada pelas entropias absolutas dos componentes, isto é,

$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i \bar{S}_i^0 \tag{7.97}$$

Mas a entropia absoluta de uma substância é obtida em função de dados calorimétricos, pois

$$S^0_{298} = \sum \int C_P d \ln T + \sum \frac{\Delta H}{T} \tag{7.96}$$

onde os C_P são as capacidades térmicas da substância, nas diversas fases pelas quais passa, desde o zero absoluto até a temperatura de 25°C, sob pressão constante, enquanto os ΔH são as entalpias de mudança de fase.

Exemplo 9.5

Calcular a constante de equilíbrio, a 25°C, da reação do gás de água

$$CO_2\ (g) + H_2\ (g) = CO\ (g) + H_2O\ (g)$$

utilizando as entalpias de formação e as entropias das substâncias encontradas nas tabelas apresentadas no Apêndice A.

$$\Delta H^0 = (-110{,}54 - 241{,}84) - (-393{,}51 + 0) = 41{,}13 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = (197{,}90 + 188{,}74) - (213{,}64 + 130{,}58) = 42{,}42 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 41130 - 298{,}15 \text{ x } 42{,}42 = 28480 \text{ J}$$

Este valor de ΔG^0 permite prever uma constante de equilíbrio inferior à unidade, como é mostrado no cálculo. Da equação (9.49),

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{28480}{8{,}314 \times 298{,}15} = -11{,}49$$

$$k = 1{,}02 \text{ x } 10^{-5}$$

Para a reação inversa, ter-se-á, ao contrário,

$$\Delta G^0 = -28480 \text{ J}$$

$$K = 9{,}773 \text{ x } 10^4$$

Exemplo 9.6

Verificar qual a tendência da água oxigenada em decompor-se em água e oxigênio, a 25°C e pressão de 1 bar, segundo

$$H_2O_2\ (l) = H_2O\ (l) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g)$$

Utilizando os dados da tabela do Apêndice A, encontra-se:

$$\Delta H^0 = (-285{,}83 + 0) - (-187{,}78) = -98{,}05 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = \left(69{,}91 + \frac{1}{2} \times 205{,}02\right) - 109{,}62 = 62{,}80 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -98050 - 298{,}15 \text{ x } 62{,}80 = -116770 \text{ J}$$

Este resultado mostra que a água oxigenada possui elevada tendência para se decompor, o que dá à constante de equilíbrio da reação de decomposição um valor muito alto:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{116770}{8{,}314 \times 298{,}15} = 47{,}11$$

$$K = 2{,}87 \text{ x } 10^{20}$$

9.22 – CÁLCULO DE ΔG^0 EM FUNÇÃO DE ENERGIAS DE GIBBS DE FORMAÇÃO

Energia de Gibbs padrão de formação de um composto é a diferença entre a energia de Gibbs do composto no seu estado-padrão e a energia de Gibbs dos elementos constituintes, em seus estados de referência, por mol do composto, na temperatura de 25°C, ou noutra indicada.

Para determinar ΔG_f^0 de um composto, pode-se partir da entalpia-padrão de formação, ΔH_f^0, e da entropia-padrão de formação, ΔS_f^0, nos termos da equação (9.64). Alguns valores foram reunidos na Tabela 9.3, outros poderão ser encontrados no Apêndice A.

Sabe-se que a energia de Gibbs de reação é a diferença entre a energia de Gibbs dos produtos e a energia livre dos reagentes, por unidade de reação, a temperatura e pressão constantes. Em condições padronizadas,

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \tag{9.24}$$

As energias de Gibbs absolutas das substâncias, μ_i^0 ou $\overline{G}_i^0$, são desconhecidas, mas sendo ΔG^0 uma diferença, elas podem ser substituídas por valores relativos, ou seja, pelas energias de Gibbs de formação, sendo nulas as energias de Gibbs de formação dos elementos em seus estados de referência. Nesses termos, em vez de (9.24), pode-se escrever:

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i (\Delta G_f^0)_i \tag{9.114}$$

TABELA 9.3 – ENERGIAS DE GIBBS DE FORMAÇÃO A 25°C (kJ.mol^{-1})

Substância	ΔG_f^0	Substância	ΔG_f^0
H_2 (*g*)	0,00	CaO (*s*)	− 604,17
H_2O (*g*)	− 236,96	$CaCO_3$ (calcita)	− 1128,76
H_2O (*l*)	− 237,18	$CaCl_2$ (*s*)	− 750,19
HCl (*g*)	− 95,30	CuO (*s*)	− 127,19
HI (*g*)	1,72	Cu_2O (*s*)	− 146,36
H_2S (*g*)	− 33,56	Fe_2O_3 (*s*)	− 740,99
C (*s*, grafite)	0,00	I_2 (*g*)	19,36
C (*s*, diamante)	2,90	KCl (*s*)	− 408,32
CO (*g*)	− 137,15	MgO (*s*)	− 569,57
CO_2 (*g*)	− 394,36	NH_3 (*s*)	− 16,48
CH_4 (*g*)	− 50,75	NaCl (*s*)	− 384,03
CS_2 (*g*)	67,15	Na_2CO_3 (*s*)	− 1047,67
C_2H_2 (*g*)	209,20	S (rômbico)	0,00
C_2H_4 (*g*)	68,12	S (monoclínico)	0,10
C_2H_6 (*g*)	− 32,89	SO_2 (*g*)	− 300,19

Exemplo 9.7

Determinar ΔG^0 e a constante de equilíbrio, a 25°C, da reação de combustão

$$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$$

utilizando as energias de Gibbs de formação encontradas na Tabela 9.3.

$$\Delta G^0 = (-394{,}36 - 2 \times 237{,}18) - (-50{,}75 + 0) = -817{,}97\ \text{kJ}$$

Este resultado mostra que a reação é virtualmente completa a 25°C, dando uma constante de equilíbrio extraordinariamente elevada:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{817970}{8{,}314 \times 298{,}15} = 330$$

$$K = 1{,}99 \text{ x } 10^{143}$$

9.23 – CÁLCULO DE ΔG^0 MEDIANTE A COMBINAÇÃO LINEAR DE REAÇÕES. COMBINAÇÃO DE EQUILÍBRIOS

Qualquer operação linear feita com as equações estequiométricas representativas de reações químicas realizadas em condições padronizadas é feita implicitamente com as respectivas grandezas de reação (ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 etc.). Trata-se de uma regra já utilizada em Termoquímica no cálculo de entalpias de reação. Este resultado se deve ao fato de as fórmulas que figuram nas equações estequiométricas representam não só as substâncias, mas também, implicitamente, as respectivas propriedades extensivas, nos casos especificados.

Assim, se a soma de duas equações (1 e 2) resultar numa equação (3) correspondente a uma reação viável, deve-se ter

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

ou

$$-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

$$K_3 = K_1 K_2$$

Exemplo 9.8

Sejam as reações em fase gasosa, cujas energias de Gibbs padrão são conhecidas na temperatura de 25°C:

(1) $CO\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) = CO_2\ (g)$ $\qquad \Delta G^0 = -257{,}19$ kJ

(2) $H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) = H_2O\ (g)$ $\qquad \Delta G^0 = -228{,}57$ kJ

Estas equações podem ser combinadas por subtração para dar a equação:

(3) $CO\ (g) + H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + H_2\ (g)$

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -257{,}19 - (-228{,}57) = -28{,}62 \text{ kJ}$$

Para as constantes de equilíbrio ter-se-á, igualmente,

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}$$

O que de fato se verifica, pois

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \qquad K_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \qquad \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = K_3$$

9.24 – DETERMINAÇÃO DE ΔG^0 EM FUNÇÃO DE DADOS POTENCIOMÉTRICOS

Muitas reações podem ser conduzidas de modo a produzir trabalho elétrico (trabalho útil) numa célula galvânica. Nesse caso, as substâncias não reagem diretamente, mas por intermédio de um fluxo de elétrons que são gerados no ânodo e consumidos no cátodo.

Conforme foi mostrado na seção 8.7, a condição de equilíbrio, ou de reversibilidade, em processos acompanhados de produção de trabalho útil, a temperatura e pressão constantes, é

$$\Delta G^0 = w'_r \quad \text{ou} \quad A = -w'_r \tag{9.115}$$

enquanto nos processos termelásticos ($w' = 0$), a condição de equilíbrio é

$$\Delta G = 0 \quad \text{ou} \quad A = 0 \tag{9.116}$$

Portanto, a energia de Gibbs de reação é medida pelo trabalho elétrico produzido reversivelmente, por unidade de reação, a temperatura e pressão constantes, numa célula suficientemente grande para que sua composição permaneça inalterada. Esta última restrição é necessária porque ΔG varia com a composição, ou seja, com o avanço λ da reação.

O trabalho elétrico produzido em tais condições depende da força eletromotriz, E, da célula medida reversivelmente (em equilíbrio) num potenciômetro e do número de faradays, z, gerados por unidade de reação. Substituindo o trabalho elétrico na equação (9.115) obtém-se

$$\Delta G = -zFE \tag{9.117}$$

onde $F = 96478$ coulombs.

A f.e.m. é uma propriedade intensiva da célula e, como tal, depende da temperatura, da pressão e da composição da célula como ΔG que também é intensiva, por ser referida a uma unidade de reação. A equação (9.117) estabelece uma relação entre ambas e mostra que a f.e.m. é gerada pelo desnível, ΔG, de energia livre entre produtos e reagentes.

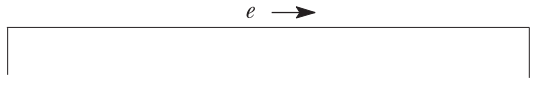
Se os componentes da célula se encontrarem todos em seus estados-padrão de atividade unitária,

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \tag{9.118}$$

Tome-se, por exemplo, a reação a 25°C:

$$Zn\ (s) + 2\ H^+\ (a = 1)\ =\ Zn^{2+}\ (a = 1) + H_2\ (g, 1\ bar)$$

que pode ser conduzida reversivelmente numa célula constituída de eletrodos-padrão de zinco e de hidrogênio, descrita pelo seguinte diagrama:



(-) Zn (*s*) Zn^{2+} (a = 1) H^+ (a = 1) H_2 (*g*, 1 bar) Pt (+)

ÂNODO CÁTODO

A reação da célula é a soma de duas reações: uma reação de oxidação no ânodo (que gera elétrons) e uma reação de redução no cátodo (que consome elétrons). No exemplo considerado, tem-se, pois

ÂNODO	$Zn\ (s)\ =\ Zn^{2+}\ (a = 1) + 2e$
CÁTODO	$2\ H^+\ (a = 1) + 2e\ =\ H_2\ (g, 1\ bar)$
SOMA	$Zn\ (s) + 2H^+\ (a = 1)\ =\ Zn^{2+}\ (a = 1) + H_2\ (g, 1\ bar)$

A f.e.m. desta célula é $E^0 = 0{,}7629$ V a 25°C, o que dá para a energia livre de reação, segundo a equação (9.118),

$$\Delta G^0 = -2 \times 96487 \times 0{,}7629 = -147220\ J$$

A constante de equilíbrio é obtida por:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{147220}{8{,}314 \times 298{,}15} = 59{,}39$$

$$K = 6{,}16 \times 10^{25}$$

9.25 – ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Energia de Gibbs padrão de formação de uma espécie iônica é a diferença entre a energia livre do íon hidratado, em seu estado-padrão de atividade unitária, e a energia livre dos elementos constituintes em seus estados de referência, expressa por mol de íons formados.

A f.e.m. de uma célula é a soma do potencial de oxidação gerado no ânodo e o potencial de redução gerado no cátodo, de forma que, em células constituídas por eletrodos-padrão,

$$E^0 = \varepsilon^0_{ox}\,(\text{ânodo}) + \varepsilon^0_{red}\,(\text{cátodo})$$

A equação (9.118) se aplica a cada um dos eletrodos, isto é,

$$\Delta G_f^0 = - zF\varepsilon^0 \tag{9.119}$$

onde ε^0 é um potencial de oxidação no ânodo e um potencial de redução no cátodo.

Todavia, não é possível determinar isoladamente o potencial de um eletrodo, mas apenas a f.e.m. da célula. Por essa razão só se conhecem os potenciais dos eletrodos-padrão em escala relativa que, por sua vez, determina uma escala relativa de energia livre de formação das espécies iônicas. A convenção sobre a qual se baseia a escala universalmente adotada consiste em postular um valor *nulo* para o potencial do eletrodo-padrão de hidrogênio, com o que resulta um valor nulo para a energia de Gibbs de formação do íon hidrogênio. Em resumo,

$$\tfrac{1}{2}\,H_2\,(g, 1\text{ bar}) = H^+\,(a = 1) + e$$

$$\varepsilon^0 = 0{,}000\text{ V} \qquad \Delta G_f^0 = H^+(a = 1) = 0{,}000\text{ J}$$

Os potenciais dos eletrodos-padrão na escala de hidrogênio são conhecidos e, por meio deles, pode-se calcular ΔG_f^0 de todos as espécies iônicas. Note-se que ε^0 na equação (9.119) é o potencial de oxidação se a formação de um íon for uma reação de oxidação, mas será o potencial de redução se a formação do íon for uma reação de redução. Como exemplo, considere-se:

$$Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(a = 1) + 2e \qquad \varepsilon_{ox}^0 = 0{,}7629\text{ V}$$

$$\tfrac{1}{2}\,Cl_2\,(g) + e = Cl^-\,(a = 1) \qquad \varepsilon_{red}^0 = 1{,}3595\text{ V}$$

A equação (9.119) fornece então, respectivamente,

$$\Delta G_f^0 Zn^{2+}\,(a = 1) = - 147{,}19\text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^0 Cl^-\,(a = 1) = - 131{,}08\text{ kJ}$$

Algumas tabelas de potenciais de eletrodo-padrão fornecem os potenciais de oxidação; outras, os potenciais de redução. Os últimos estão se tornando de uso cada vez mais universal. De qualquer forma, isto não representa maior dificuldade, uma vez que se tem, sempre, para um dado eletrodo reversível:

$$\varepsilon_{ox}^0 = - \varepsilon_{red}^0$$

A Tabela 9.4 apresenta um elenco de energias de Gibbs de formação de íons hidratados de atividade unitária, que podem ser usadas no cálculo de ΔG^0 e a constante de equilíbrio de reações das quais participam espécies iônicas.

TABELA 9.4 – ENERGIAS DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE ÍONS (*aq*) A 25°C (kJ.mol^{-1})

Íons (a = 1)	ΔG_f^0	Íons (a = 1)	ΔG_f^0
H^+	0,00	Li^+	– 295,81
OH^-	– 157,28	Na^+	– 261,88
F^-	– 274,89	K^+	– 282,13
Cl^-	– 131,08	NH_4^+	79,33
Br^+	– 102,84	Ag^+	77,15
I^-	– 51,59	Ca^{2+}	– 555,22
ClO_4^-	– 44,77	Mg^{2+}	– 451,04
HS^-	12,34	Cu^{2+}	66,57
NO_3^-	– 109,83	Cd^{2+}	– 77,61
CO_3^{2-}	– 528,86	Zn^{2+}	– 147,19
S^{2-}	97,99	Fe^{2+}	– 84,94
SO_4^{2-}	– 736,80	Fe^{3+}	– 10,59
PO_4^{3-}	– 1008,34	Al^{3+}	– 483,25

9.26 – FUNÇÃO DA ENERGIA LIVRE

O cálculo da constante de equilíbrio a temperaturas diferentes da temperatura ambiente é de grande importância, pois permite determinar a temperatura mais favorável para obter-se um bom rendimento da reação desejada.

Todavia, o emprego da equação (9.106) não é muito conveniente, porque além de exigir cálculos demorados, não conduz a resultados muito exatos ao admitir que as constantes de capacidade térmica não se alteram mesmo quando a integração se faz dentro de grandes intervalos de temperatura.

A quantidade mais adequada para calcular constantes de equilíbrio é a *função da energia livre*, definida para um mol de substância pura, pela relação

$$\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T} \tag{9.120}$$

onde $\overline{G}^0$ é a energia de Gibbs molar da substância, na temperatura T e pressão de 1 bar, enquanto $\overline{H}_0^0$ é a entalpia molar, na temperatura do zero absoluto, sob a mesma pressão de 1 bar.

Uma vantagem desta função é que sua taxa de variação com a temperatura é relativamente pequena, como os dados da Tabela 9.5 demonstram. Como conseqüência, é suficiente tabular os seus valores com grandes intervalos de temperatura, procedendo-se à interpolação linear para as temperaturas intermediárias.

O cálculo da função da energia livre pode ser feito:

a) segundo os métodos da Mecânica Estatística, a partir dos dados espectroscópicos, aplicáveis, entretanto, somente às substâncias *gasosas*;

b) segundo os métodos da Termodinâmica Clássica, a partir dos dados calorimétricos das substâncias.

Para ilustrar este último processo, considere-se um mol de uma substância pura cristalina. A entalpia e a entropia, na temperatura T, podem ser expressas por:

$$\overline{H}^0 = \overline{H}_0^0 + \int_T^{T_0} \overline{C}_P dT$$

$$\overline{S}^0 = \int_0^T \frac{\overline{C}_P}{T} dT$$

por isso

$$\overline{G}^0 = \overline{H}^0 - T\overline{S}^0 = \overline{H}_0^0 + \int_0^T \overline{C}_P dT - T\int_0^T \frac{\overline{C}_P}{T} dT$$

$$\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T \overline{C}_P dT + \int_0^T \frac{\overline{C}_P}{T} dT$$

Tratando-se de um sólido que sofra mudança de forma cristalina entre zero e T, o calor de transição deve ser incluído no termo de entalpia e no termo de entropia. Para substâncias líquidas na temperatura T, inclui-se o calor de fusão e, no caso de gases, também o de vaporização, em ambos os termos.

Considere-se agora uma reação química, cuja constante de equilíbrio se quer determinar na temperatura T. A variação da função da energia livre, por unidade de reação, será expressa por:

$$\Delta\left(\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T}\right) = \sum_i \nu_i \left(\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T}\right)_i \text{(produtos)} + \sum_i \nu_i \left(\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T}\right)_i \text{(reagentes)}$$

$$\Delta\left(\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T}\right) = \frac{\Delta G^0}{T} - \frac{\Delta H_0^0}{T} \qquad (9.121)$$

Mas $\Delta G^0 = -RT \ln K$ e, portanto,

$$\ln K = -\frac{1}{R}\left[\frac{\Delta H_0^0}{T} + \Delta\left(\frac{\overline{G}^0 - \overline{H}_0^0}{T}\right)\right] \tag{9.122}$$

Vê-se que, para calcular a constante de equilíbrio em dada temperatura T, é necessário conhecer ΔH_0^0 (entalpia de reação no zero absoluto), assim como os valores da função da energia livre dos reagentes e dos produtos na temperatura T, os quais se encontram tabelados.

A quantidade ΔH_0^0 pode ser obtida da equação (9.122), no caso de ser conhecida a constante de equilíbrio numa dada temperatura; ou da (6.47), se ΔH^0 da reação, numa dada temperatura, for conhecido.

Outro método mais freqüentemente empregado baseia-se em que

$$\Delta H_0^0 = \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_0 \text{ (produtos)} + \sum_i \nu_i (\Delta H_f^0)_0 \text{ (reagentes)}$$

onde $(\Delta H_f^0)_0$ representa a entalpia de formação de um composto no zero absoluto, a partir dos elementos constituintes na mesma temperatura.

O cálculo de $(\Delta H_f^0)_0$ é feito com base na relação

$$(\Delta H_f^0)_0 = (\Delta H_f^0)_{298} - (\overline{H}_{298}^0 - \overline{H}_0^0) \tag{9.123}$$

onde a quantidade entre parênteses pode ser calculada segundo os métodos da Mecânica Estatística (somente para gases), ou em função de dados calorimétricos, como foi visto na seção 5.17. As tabelas da função da energia livre incluem os valores de $(\Delta H_f^0)_0$ dos compostos.

Exemplo 9.9

Calcular a constante de equilíbrio a 1000 K para a reação:

$$CO\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) \ = \ CO_2\ (g)$$

Utilizando a equação (9.122), obtém-se:

$$\ln K = -\frac{1}{8{,}314}\left[\frac{-393170 + 113800}{1000} + (-226{,}40 + 204{,}05 + 106{,}07)\right]$$

$$\ln K = -23{,}533$$

$$K = 1{,}66 \times 10^{10}$$

TABELA 9.5 – FUNÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GASES

Substância	$-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ J.mol^{-1}K^{-1}				(ΔH_f^0) kJ.mol^{-1}
	298 K	500 K	1000 K	1500 K	
H_2	102,17	116,94	136,98	148,91	0,00
O_2	175,98	191,13	212,13	225,14	0,00
N_2	162,42	177,49	197,95	210,37	0,00
Cl_2	192,17	208,57	231,92	246,23	0,00
H_2O	155,52	172,76	196,69	211,71	– 238,95
CO_2	182,26	199,45	226,40	244,68	– 393,17
CO	168,41	183,51	204,05	216,98	– 113,80
SO_2	212,63	223,34	260,58	279,57	– 294,39
SO_3	217,11	239,07	276,48	–	– 389,36
CH_4	152,55	170,50	199,37	221,08	– 66,90
C_2H_4	184,01	203,93	239,70	267,52	60,75

9.27 – PROBLEMAS PROPOSTOS

9.1) Quando 4,0 móis de gás iodídrico são adicionados a um reator, mantido na temperatura de 298 K, estabelece-se o equilíbrio $H_2\ (g) + I_2\ (g) \gg 2\ HI\ (g)$. Calcule o número de móis de cada um dos componentes.

9.2) Relacione os valores de K_p, K_c e K_x para as seguintes reações na temperatura de 25°C e sob a pressão total de 2 bar.

a) $PCl_5\ (g) \gg PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$

b) $NO_2\ (g) + SO_2\ (g) \gg SO_3\ (g) + NO\ (g)$

c) $3\ O_2\ (g) \gg 2\ O_3\ (g)$

9.3) Usando uma tabela de dados termodinâmicos, calcule o valor da constante de equilíbrio para as seguintes reações na temperatura de 25°C:

a) $CO\ (g) + PbO\ (s) \gg CO_2\ (g) + Pb\ (s)$

b) $3\ CO\ (g) + Fe_2O_3\ (s) \gg 3\ CO_2\ (g) + 2\ Fe\ (s)$

c) $Cl_2\ (g) + 2\ I^-\ (aq) \gg I_2\ (s) + 2\ Cl^-\ (aq)$

9.4) A reação PCl_5 (*g*) » PCl_3 (*g*) + Cl_2 (*g*) apresenta uma constante de equilíbrio K_p = 1,78 na temperatura de 250°C. Calcule o número de móis de PCl_5 que devem ser introduzidos em um reator de 5,0 litros para que, atingido o equilíbrio a 250°C, a concentração de cloro seja de 0,1 $mol.L^{-1}$.

9.5) Hidrogênio e nitrogênio, na proporção de 3:1, foram introduzidos em um reator mantido a 400°C contendo um catalisador. Ao ser atingido o equilíbrio, verifica-se que a fração molar de NH_3 na mistura é igual a 0,10 para uma pressão total de 30 bar. Calcule o valor de K_p para a reação $^3/_2$ H_2 (*g*) + $^1/_2$ O_2 (*g*) » NH_3 (*g*).

9.6) Qual o grau de dissociação do CO_2 (*g*), na temperatura de 25°C, quando o mesmo se encontra sob a pressão total de 10,0 bar?

9.7) Uma mistura gasosa contendo volumes iguais de HCl gasoso e O_2 foi aquecida até a temperatura de 480°C. Após o estabelecimento do equilíbrio, para uma pressão total de 0,8 bar, 76% do HCl havia reagido com o oxigênio segundo a reação 4 HCl (*g*) + O_2 (*g*) » 2 Cl_2 (*g*) + 2 H_2O (*g*). Calcule o valor de K_p para essa reação.

9.8) Na temperatura de 25°C, o N_2O_4 se dissocia segundo N_2O_4 (*g*) » 2 NO_2 (*g*). Qual o grau de dissociação do N_2O_4 nessa temperatura quando a pressão total é igual a 15 bar?

9.9) A constante de equilíbrio para a reação de dissociação do bromo, Br_2 » 2 Br, na temperatura de 1000 K, é igual a $3,5 \times 10^{-5}$ e na temperatura de 1200 K é igual a $1,7 \times 10^{-3}$. Qual o valor da entalpia de reação média entre essas temperaturas e em que temperatura a reação apresentará uma constante de equilíbrio igual a $2,0 \times 10^{-4}$?

9.10) A constante de equilíbrio para a reação H_2 (*g*) + Br_2 (*g*) » 2 HBr (*g*), na temperatura de 300 K, é igual a $1,9 \times 10^{17}$. Elevando a temperatura para 500 K, a constante de equilíbrio passa a ser igual a $1,3 \times 10^{10}$. Qual o valor da constante de equilíbrio, para essa reação, na temperatura de 350 K, supondo que a entalpia de reação permaneça constante na faixa de temperaturas considerada?

9.11) A reação N_2O_4 (*g*) » 2 NO_2 (*g*) apresenta uma constante de equilíbrio, K_p , igual a 47,9 na temperatura de 400 K e $1,7 \times 10^3$ na temperatura de 500 K. Calcule a entalpia de reação média entre essas temperaturas.

9.12) A reação CH_3CH_3CHOH (*g*) » CH_3COCH_3 (*g*) + H_2 (*g*) é K_P = 10,0 na temperatura de 700 K. Sabendo que o efeito térmico dessa reação nessa temperatura é ΔH^0 = 61,5 kJ, calcule o valor de ΔH^0 na temperatura considerada.

9.13) Quando $NH_2CO_2NH_4$ sólido é introduzido em um reator aquecido a 30°C e contendo NH_3 a uma pressão inicial de 0,06 bar, verifica-se que, ao ser atingido o equilíbrio, a pressão total do sistema passa a ser igual a 0,17 bar. Calcule o valor de K_p para a reação 2 NH_3 (*g*) + CO_2 (*g*) » $NH_2CO_2NH_4$ (*s*) na temperatura de 30°C.

9.14) O sulfeto ácido de amônio é uma substância sólida que se dissocia segundo a reação NH_4HS (*s*) » NH_3 (*g*) + H_2S (*g*). Partindo do sólido puro, na temperatura de 25°C, verifica-se que a pressão total do gás em equilíbrio com o sólido é igual a 0,658 bar. Calcule as pressões parciais do H_2S e do NH_3 em equilíbrio a 25°C quando o NH_4HS é dissociado em um recipiente fechado contendo, previamente, H_2S a uma pressão de 0,45 bar.

9.15) Supondo que o efeito térmico não varie com a temperatura, calcule a pressão de dissociação do $NaHSO_4$ (*s*) na temperatura de 700 K, de acordo com a reação $2NaHSO_4$ (*s*) » $Na_2S_2O_7$ (*s*) + H_2O (*g*). Para essa reação, ΔH^0_{298} = 82,8 kJ e ΔG^0_{298} = 37,7 kJ.

9.16) Considerando a reação $SO_2\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \gg SO_3\ (g)$ calcule a constante termodinâmica de equilíbrio na temperatura de 1000 K:

a) considerando o efeito térmico independente da temperatura;

b) usando a função da energia livre.

RESPOSTAS

9.1) $n_{HI} = 0{,}804$; $n_{H_2} = 1{,}598$

9.2) a) $K_p = 24{,}776K_c = 2K_x$;

b) $K_p = K_c = K_x$;

c) $K_p = 0{,}04K_c = 0{,}5K_x$

9.3) a) $1{,}41 \times 10^{12}$;

b) $2{,}35 \times 10^{5}$;

c) $8{,}53 \times 10^{27}$

9.4) 1,72

9.5) $1{,}27 \times 10^{-2}$

9.6) $5{,}12 \times 10^{-31}$

9.7) 17,35

9.8) 0,049

9.9) 1081 K

9.10) $5{,}25 \times 10^{14}$

9.11) 59,35 kJ

9.12) 107,0 $J.K^{-1}$

9.13) 1537,6

9.14) $P_{NH_3} = 0{,}173$ bar; $P_{H_{2s}} = 0{,}623$ bar

9.15) 53,23

9.16) a) 1,81;

b) 1,78

Equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos

Capítulo 10

10.1 – GENERALIDADES

Alguns equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos serão agora estudados com o objetivo de avaliar mais concretamente o significado e a importância das leis estabelecidas no capítulo anterior.

A constante do equilíbrio e a Lei da Ação das Massas que dá o grau de conversão dos reagentes em produtos, quando o equilíbrio é atingido, enquanto $K' = 1/K$ dá a mesma informação para a conversão dos produtos em reagentes.

$$K = \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} = \prod_i a_i^{vi} \tag{9.50}$$

A constante de equilíbrio poderá ser determinada sempre que for conhecida a composição inicial e o valor do avanço da reação quando o equilíbrio é atingido. O avanço da reação é dado pela quantidade de reagente consumido ou de produto formado entre o estado inicial e o estado de equilíbrio.

A isoterma de reação ou Lei da Afinidade Química que permite prever se, num sistema de dada composição, a reação vai progredir em direção aos produtos ou aos reagentes para atingir o equilíbrio.

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \tag{9.54}$$

A parte constante desta equação é a energia de Gibbs padrão de reação que está relacionada à constante de equilíbrio segundo:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \tag{9.49}$$

A equação de van't Hoff ou Lei da Variação da Constante de Equilíbrio com a Temperatura,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{9.92}$$

que dá, por integração, admitindo-se ΔH^0 independente da temperatura,

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} + c \tag{9.100}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R}\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{9.104}$$

A Lei de Kirchhoff, que dá a variação da entalpia de reação com a temperatura, ou seja,

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta C_P^0 \tag{6.39}$$

ou

$$(\Delta H^0)_2 = (\Delta H^0)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT \tag{6.42}$$

O Princípio do Equilíbrio Móvel, que permite prever a direção em que se verifica a evolução do sistema de um a outro estado de equilíbrio, como conseqüência da alteração das variáveis intensivas de estado.

Equilíbrios homogêneos se verificam quando os componentes reagem em fase gasosa ou em fase líquida. As reações da grande indústria química são, em geral, em fase gasosa.

$$K = K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu}$$

No estudo que segue, admite-se um comportamento ideal das misturas gasosas, de modo que as fugacidades dos componentes podem ser substituídas pelas respectivas pressões parciais. Tem-se, então, como expressão da atividade de um componente,

$$a_i = f_i = P_i = c_i RT = x_i P \tag{9.76}$$

obtendo-se, do mesmo modo, para a constante de equilíbrio,

(9.79)

Note-se que, numa dada temperatura, as quantidades K_x e K_n dependem da pressão total P a que está sujeito o sistema.

Nas reações em fase gasosa em que não há variação do número estequiométrico de móis, tem-se

$$\sum_i \nu_i = \Delta\nu = (l + m + ...) - (a + b + ...) = 0$$

Como conseqüência, resulta a identidade entre as diversas formas da constante de equilíbrio:

$$K = K_p = K_c = K_x = K_n$$

Outra propriedade comum destas reações é que a posição de equilíbrio não depende da *pressão total*. Numa reação entre gases ideais, se $\Delta\nu = 0$, ΔV da reação também será nulo e a pressão em nada influi, de acordo com o princípio do equilíbrio móvel.

10.2 – A FORMAÇÃO DO ÁCIDO IODÍDRICO

A reação exotérmica

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) = 2\ HI\ (g) \qquad \Delta H < 0$$

se processa sem variação de volume ($\Delta\nu = 0$) e, então,

$$K = K_p = K_n$$

Suponha-se que uma mistura inicial, constituída de a móis de hidrogênio e b móis de iodo seja aquecida a uma dada temperatura. Ao estabelecer-se o equilíbrio, o avanço da reação é igual a y, o que significa que y móis de H_2 (g) e y móis de I_2 (g) se combinam produzindo $2y$ móis de HI (g). Tem-se, então, para o número de móis, o que está descrito no Quadro 10.1.

QUADRO 10.1 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MÓIS DOS COMPONENTES DA REAÇÃO $H_2\ (g) + I_2\ (g) = 2\ HI\ (g)$

	H_2	I_2	HI	*Total*
Início	a	b	0	$a + b$
Equilíbrio	$a - y$	$b - y$	$2y$	$a + b$

O número total de móis será sempre $(a + b)$ para qualquer que seja o valor de y, pois

$$\sum_i n_i = (a - y) + (b - y) + 2y = a + b$$

As pressões parciais dos componentes em equilíbrio são:

$$P_{H_2} = \frac{a - y}{a + b} P \qquad P_{I_2} = \frac{b - y}{a + b} P \qquad P_{HI} = \frac{2y}{a + b} P$$

de modo que o valor de $K = K_p = K_n$ será

$$K = \frac{\left(\frac{2y}{a+b}\right)^2 P^2}{\frac{a-y}{a+b}P\,\frac{b-y}{a+b}P} = \frac{4y^2}{(a-y)(b-y)} \qquad (10.1)$$

Como se vê, a pressão total P não aparece no resultado final e, portanto, y não depende de P, isto é, o avanço da reação não se modifica com uma variação de pressão total. Este resultado está de acordo com o Princípio de Le Chatelier e foi verificado experimentalmente por Bodenstein (1897), como se vê a seguir:

P (bar)	0,5	1,0	1,5	2,0
y (móis)	0,202	0,214	0,222	0,231

Note-se que as pequenas variações de y devem-se, em parte, a erros experimentais e, em parte, a que a constância de K só se verificaria rigorosamente numa mistura de gases ideais.

Problema inverso ao anterior é determinar o avanço y na reação, quando conhecida a constante de equilíbrio e a composição inicial. A equação (10.1) é do 2° grau em y e pode ser posta sob a forma

$$\frac{K-4}{K}y^2 - (a+b)y + ab = 0$$

que, resolvida, fornece

$$y = \frac{(a+b) \pm \sqrt{(a+b)^2 - 4ab\,(K-4)/K}}{2(K-4)/K} \qquad (10.2)$$

O grau de exatidão com que se cumpre a Lei do Equilíbrio Químico se infere dos resultados experimentais reunidos na Tabela 10.1, referentes à temperatura de 457,6°C (Taylor e Crist).

TABELA 10.1 – EQUILÍBRIO $H_2 + I_2 = 2\,HI$ (457,6°C)

$C_{H_2} \times 10^3$ mol.L^{-1}	$C_{I_2} \times 10^3$ mol.L^{-1}	$C_{HI} \times 10^3$ mol.L^{-1}	K
5,617	0,5936	1,270	48,38
3,841	1,524	1,687	48,61
4,580	0,9733	1,486	49,54
1,696	1,696	1,181	48,48
1,433	1,433	1,000	48,71
4,213	4,213	2,943	48,81

Os valores encontrados para a constante K são razoavelmente concordantes, embora o equilíbrio tenha sido atingido nos três primeiros casos a partir de misturas H_2 e I_2, enquanto nos outros três a partir do HI puro. Deve-se tomar, para a constante de equilíbrio, a média dos valores obtidos, ou seja $K = 48{,}7$ a 457,6°C.

A reação de formação do ácido iodídrico é exotérmica. Deve-se esperar, portanto, uma diminuição de K quando a temperatura aumenta, segundo mostra a equação de van't Hoff (9.92). De fato, os seguintes valores foram encontrados:

$$K_1 = 60{,}80 \text{ a } 666{,}80 \text{ K}$$

$$K_2 = 45{,}62 \text{ a } 763{,}8 \text{ K}$$

Estes dados permitem calcular o valor médio da entalpia de reação entre essas temperaturas, segundo a equação (9.104), obtendo-se $\Delta H^0 = -12{,}55$ kJ.

10.3 – A FORMAÇÃO DO ÓXIDO NÍTRICO

A combinação do nitrogênio com o oxigênio atmosférico pela passagem do ar na chama de um arco elétrico era, primitivamente, o principal método de fixação do nitrogênio atmosférico. A reação fortemente endotérmica

$$N_2\ (g) + O_2\ (g) = 2\ NO\ (g) \qquad \Delta H > 0$$

foi investigada por Nernst (1906) e outros, que constataram uma relação linear entre $\ln K$ e $1/T$ no intervalo de temperatura compreendido entre 1900 K e 2600 K.

TABELA 10.2 – CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO $N_2 + O_2 = 2\ NO$

Temp. K	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600
$K_p \times 10^4$	2,31	4,08	6,86	11,0	16,9	25,1	36,0	50,3

Os dados registrados na Tabela 10.2 e no diagrama da Figura 10.1 levam à equação:

$$\ln K = -\frac{21901}{T} + 12{,}353 \tag{10.3}$$

Comparando com

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{9.103}$$

conclui-se que ΔH^0 e ΔS^0 da reação podem ser calculados em função dos parâmetros da reta, como segue:

$$\frac{\Delta H^0}{R} = 21901 \qquad\qquad \frac{\Delta S^0}{R} = 12{,}353$$

$$\Delta H^0 = 21901 \text{ x } 8{,}314 = 182{,}08 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = 12{,}353 \text{ x } 8{,}314 = 102{,}70 \text{ J.K}^{-1}$$

valores estes válidos para o intervalo de temperatura considerado.

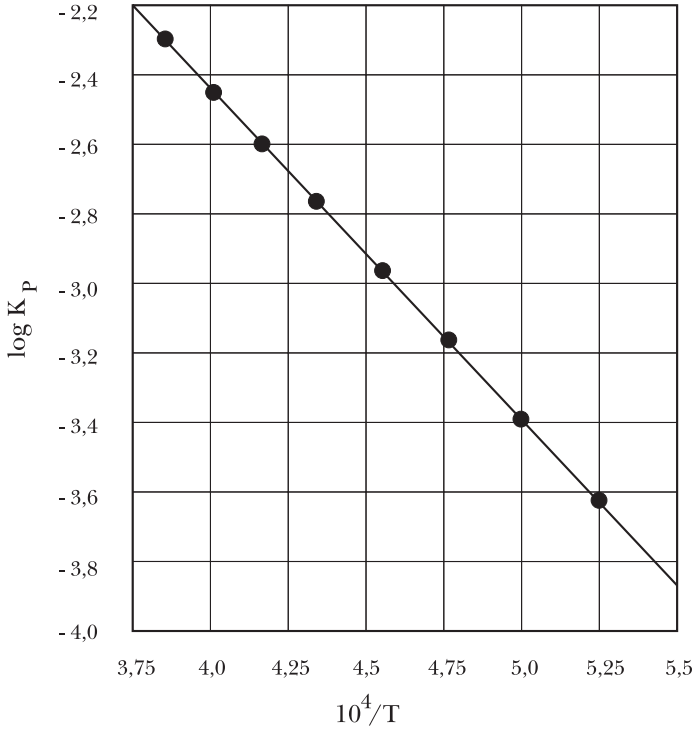


Figura 10.1 – Variação de log K_P para a reação N_2 (*g*) + O_2 (*g*) = 2 NO (*g*)

10.4 – A REAÇÃO DO GÁS DE ÁGUA

A redução do vapor de água pelo coque, a altas temperaturas, segundo

$$C\ (s) + H_2O\ (g) = CO\ (g) + H_2\ (g)$$

produz uma mistura de gases entre os quais se estabelece a chamada reação do gás de água:

$$CO_2\ (g) + H_2\ (g) = CO\ (g) + H_2O\ (g) \qquad \Delta H > 0$$

Essa reação é aproveitada para a produção industrial de hidrogênio. Para isso, o equilíbrio deve ser deslocado, tanto quanto possível, no sentido dos reagentes para favorecer a proporção de hidrogênio na mistura.

A reação, tal como está escrita, é endotérmica, de sorte que a constante

$$K = K_P = K_n = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}} = \frac{n_{CO} n_{H_2O}}{n_{CO_2} n_{H_2}}$$

aumenta quando aumenta a temperatura.

Portanto, para aumentar a proporção de H_2 na mistura em equilíbrio, seria necessário conduzir a reação a uma temperatura tão baixa quanto possível, de modo a diminuir a constante K e a deslocar o equilíbrio no sentido exotérmico. Contudo, se por um lado a diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido favorável à formação de hidrogênio, por outro, as velocidades de reação (direta e inversa) que condicionam o valor da constante de equilíbrio tornam-se tão reduzidas a baixas temperaturas que o equilíbrio só se estabelece com extrema lentidão. A dificuldade pode ser minorada pela ação de um catalisador adequado, que acelera as velocidades de reação (direta e inversa), apressando o equilíbrio sem influir, contudo, no valor da constante K. A temperatura deve ser escolhida de modo a garantir um rendimento apreciável sem reduzir demasiadamente a velocidade da reação.

A pressão total não influi na proporção de hidrogênio na mistura, pois $\Delta\nu = 0$. Todavia, o deslocamento do equilíbrio a favor da formação de H_2 pode ser obtido, quer por injeção de grande excesso de vapor de água (acréscimo de P_{H_2O}), quer pela remoção de CO_2 por absorção em lixívia (decréscimo de P_{CO_2}).

A constante de equilíbrio da reação do gás de água pode ser calculada em qualquer temperatura (nos limites de um amplo intervalo de temperatura) mediante a equação de van't Hoff integrada completamente, isto é,

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0^0}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta\alpha}{R}\ln T + \frac{\Delta\beta}{2R}T + \frac{\Delta\gamma}{6R}T^2 + \ldots + c \qquad (9.107)$$

Para tanto, devem ser conhecidas as constantes $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$,..., ΔH_0^0, c, que são valores característicos da reação. As diferenças $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$,... dependem das capacidades térmicas molares dos produtos e dos reagentes. No caso em foco, têm-se, para o intervalo de temperatura entre 273 K e 1500 K, as expressões:

$$C_P\ (CO,\ g) = 27{,}20 + 4{,}18 \times 10^{-3}\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$C_P\ (H_2O,\ g) = 36{,}86 + 7{,}9 \times 10^{-3} + 9{,}3 \times 10^{-6} T^2\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$C_P\ (H_2,\ g) = 27{,}20 + 3{,}77 \times 10^{-3}\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$C_P\ (CO,\ g) = 29{,}3 + 29{,}7 \times 10^{-3} - 7{,}78 \times 10^{-6} T^2\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

Resultando, portanto, em

$$\Delta\alpha = (27{,}20 + 36{,}86) - (27{,}20 + 29{,}3) = 7{,}56$$

$$\Delta\beta = [\,(4{,}18 - 7{,}9) - (3{,}77 + 29{,}7)\,] \times 10^{-3} = -37{,}19 \times 10^{-3}$$

$$\Delta\gamma = [\,9{,}3 - (-7{,}78)\,] \times 10^{-6} = 17{,}08 \times 10^{-6}$$

A constante ΔH_0^0 (calor de reação hipotético no zero absoluto) pode ser obtida de duas maneiras. Uma consiste em utilizar a equação de Kirchhoff integrada

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \Delta\alpha T + \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 + \frac{1}{3}\Delta\gamma T^3 + \ldots \tag{6.47}$$

na qual ΔH_0^0 é substituído por um valor previamente conhecido do calor de reação, numa dada temperatura.

A segunda consiste em utilizar a equação de van't Hoff integrada entre limites, isto é,

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_0^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta\alpha}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta\beta}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{\Delta\gamma}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \ldots \tag{9.109}$$

na qual K_1 e K_2 são substituídos por valores previamente determinados em duas temperaturas.

Assim, encontrou-se para a reação do gás de água:

$$K_1 = 0{,}534 \text{ a } 959 \text{ K}$$
$$K_2 = 1{,}571 \text{ a } 1259 \text{ K}$$

com o que se obtém

$$\Delta H_0^0 = 42{,}26 \text{ kJ}$$

Finalmente, a constante de integração c é obtida da própria equação (9.107), onde K é substituído por um dos valores já estabelecidos, encontrando-se

$$c = 1{,}13$$

Conhecidas todas as constantes que figuram na equação (9.107), esta se escreve:

$$\ln K = -\frac{42260}{R}\frac{1}{T} + \frac{7{,}56}{R}\ln T - \frac{37{,}19 \times 10^{-6}}{2R}T + \frac{17{,}08 \times 10^{-6}}{6R}T^2 + \ldots + 1{,}13 \tag{10.4}$$

Por outro lado, pode-se agora determinar também a entalpia de reação em qualquer temperatura entre 273 K e 1500 K, utilizando a equação (6.47):

$$\Delta H^0 = 42260 + 7{,}56T - \frac{37{,}19 \times 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{17{,}08 \times 10^{-6}}{3} T^3 + \ldots \qquad (10.5)$$

Em suma, as equações (10.4) e (10.5) dão a constante de equilíbrio e o efeito térmico da reação do gás de água em qualquer temperatura entre 273 K e 1500 K, obtendo-se resultados que revelam boa concordância com as medidas experimentais.

Quando uma reação em fase gasosa se processa com uma variação estequiométrica, $(\Delta\nu \neq 0)$, as diversas formas da constante de equilíbrio possuem valores distintos, relacionados entre si na forma da equação (9.79).

Além disso, a posição de equilíbrio, isto é, a composição da mistura em equilíbrio, numa dada temperatura, depende da pressão total, ainda que K_p e K_c sejam, como sempre, independentes da pressão. Isso se deve à reação ser acompanhada de variação de volume, então o aumento da pressão total vai produzir deslocamento do equilíbrio na direção em que se verifica a redução de volume.

10.5 – DISSOCIAÇÃO DO PENTACLORETO DE FÓSFORO

A reação endotérmica

$$PCl_5\ (g) = PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g) \qquad \Delta H > 0$$

processa-se com aumento de volume, pois $\Delta\nu = 1$.

O avanço da reação é determinado pelo grau de dissociação a. Por isso, a constante de equilíbrio pode ser expressa em função do grau de dissociação determinado em dadas condições de temperatura e pressão. Partindo de n_0 móis de PCl_5, tem-se o Quadro 10.2.

QUADRO 10.2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MÓIS DOS COMPONENTES PARA A REAÇÃO $PCL_5\ (g) = PCL_3\ (g) + CL_2\ (g)$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2	Total
Início	n_0	–	–	n
Equilíbrio	$n_0\ (1 - \alpha)$	$n_0\ \alpha$	$n_0\ \alpha$	$n_0\ (1 + \alpha)$

O grau de dissociação é dado, como já foi visto na equação (4.21), pela equação de estado da mistura gasosa resultante da dissociação:

$$PV = n_0\ (1 + \alpha)\ RT$$

$$\alpha = \frac{PV}{n_0 RT} - 1$$

As frações molares, as pressões parciais e as concentrações dos componentes são funções do grau de dissociação, como mostra o Quadro 10.3.

QUADRO 10.3 – FRAÇÕES MOLARES, PRESSÕES PARCIAIS
E CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES DA REAÇÃO $PCL_5\ (g) = PCL_3\ (g) + CL_2\ (g)$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2	Total
Frações molares	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	1
Pressões parciais	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	P
Concentrações	$\frac{n_0(1-\alpha)}{V}$	$\frac{n_0\alpha}{V}$	$\frac{n_0\alpha}{V}$	$\frac{n_0(1+\alpha)}{V}$

A partir desse quadro são obtidas as três formas da constante de equilíbrio:

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P \tag{10.6}$$

$$K_c = \frac{c_{PCl_3}c_{Cl_2}}{c_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right)\frac{n}{V} = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right)\frac{P}{RT} \tag{10.7}$$

$$K_x = \frac{x_{PCl_3}x_{Cl_2}}{x_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \tag{10.8}$$

Assim, por exemplo, o grau de dissociação do PCl_5, a 250°C e pressão de 1 bar, é $\alpha = 0{,}80$, resultando para a constante de equilíbrio:

$$K_P = \frac{(0{,}80)^2}{1-(0{,}80)^2} \times 1 = 1{,}78$$

Como era de se esperar, são distintos os valores das três constantes. Confirma-se também que K_p e K_c não variam com a pressão, o mesmo não acontecendo com K_x. Como a diminui quando a pressão aumenta, estas variações se compensam nas equações (10.6) e (10.7), mas não em (10.8) onde não aparece a pressão.

Assim como a constante de equilíbrio pode ser determinada em função do grau de dissociação, sob dada pressão, é possível igualmente resolver o problema inverso, isto é, calcular o grau de dissociação em função da constante de equilíbrio e da pressão considerada. Da equação (10.6) se obtém

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + P}} \tag{10.9}$$

Como se vê, o aumento da pressão diminui o grau de dissociação, o que está de acordo com o Princípio de Le Chatelier. A pressões maiores, K_p pode ser desprezado diante de P, reduzindo-se a equação (10.9) à expressão

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{P}}$$

isto é, o grau de dissociação do PCl_5 é, neste caso, inversamente proporcional à raiz quadrada da pressão.

10.6 – FORMAÇÃO DO TRIÓXIDO DE ENXOFRE

A reação exotérmica

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) = 2\ SO_3\ (g) \qquad \Delta H < 0$$

processa-se com redução de volume ($\Delta\nu = -1$).

De grande importância na fabricação do ácido sulfúrico, essa reação foi estudada cuidadosamente. O método de congelamento (método dinâmico) foi empregado por Bodenstein (1905) para determinar a constante de equilíbrio a diversas temperaturas. Os dados da Tabela 10.3 referem-se à determinação de

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} \tag{10.10}$$

na temperatura de 1000 K.

TABELA 10.3 – EQUILÍBRIO $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ (1000 K)

P_{SO_2} (atm)	P_{O_2} (atm)	P_{SO_3} (atm)	K_P
0,273	0,402	0,325	3,56
0,309	0,353	0,338	3,38
0,456	0,180	0,364	3,54
0,564	0,102	0,333	3,48

Os dados experimentais mostram que a variação da constante K_p com a temperatura, entre 800 K e 1170 K, é dada com suficiente aproximação pela equação

$$\ln K_P = \frac{45200}{R}\frac{1}{T} - 21{,}2 \tag{10.11}$$

segundo a qual K_p diminui quando aumenta a temperatura, como era de esperar para uma reação exotérmica. Comparando essa equação com a (9.103), vê-se que o efeito térmico da reação entre as temperaturas consideradas é – 189117 J, enquanto $\Delta S^0 = -178{,}91\ J.K^{-1}$.

Para obter melhor rendimento na conversão de SO_2 em SO_3, a constante de equilíbrio (10.10) deve ser mantida elevada e, por isso, a reação deve ser conduzida à temperatura tão baixa quanto possível. Todavia, nessas condições, as velocidades de reação se reduzem muito e o avanço do sistema em direção ao equilíbrio torna-se muito lento. Para minimizar este efeito, usa-se um catalisador que, acelerando as reações, promove o equilíbrio (sem afetar K_p). Como solução de compromisso, entre as altas velocidades de reação a temperaturas elevadas e a maior proporção de SO_3 no equilíbrio a temperaturas inferiores, usa-se industrialmente uma temperatura de 450°C (723 K), em presença de catalisadores.

Lembrando que

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta\nu}$$

tem-se

$$K_P = \frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2 n_{O_2}} \frac{\sum_i n_i}{P} \tag{10.12}$$

Desta equação, obtém-se o rendimento da conversão do SO_2 em SO_3:

$$\frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}} = \sqrt{K_P P \frac{n_{O_2}}{\sum_i n_i}} \qquad (10.13)$$

Vê-se que, numa dada temperatura, o rendimento é proporcional à raiz quadrada da pressão, caso permaneça constante a razão $n_{O_2} \Big/ \sum_i n_i$. Este efeito é previsto pelo Princípio do Equilíbrio Móvel, mas não é utilizado industrialmente. A equação (10.13) mostra, ainda, que o aumento de $\sum_i n_i$ pela adição de um gás inerte, mantidas inalteradas as outras condições, reduz o rendimento. Portanto, o emprego de oxigênio puro, em vez de ar, aumenta o rendimento da reação.

10.7 – A SÍNTESE DA AMÔNIA

A reação exotérmica

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g) \qquad \Delta H < 0$$

processa-se com redução de volume ($\Delta v = -2$).

Essa reação foi investigada por Haber (1905-15) e por Larson e Dodge (1923-24) entre outros, devido à sua enorme importância industrial.[10]

Pode-se demonstrar que o maior rendimento da conversão de nitrogênio em amônia é obtido quando os reagentes são misturados em proporções estequiométricas. Por essa razão, a maior parte das medidas experimentais foi realizada com estas proporções iniciais. Nessas condições, se *y* representar o avanço da reação, ao atingir-se o equilíbrio, tem-se o Quadro 10.4.

QUADRO 10.4 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MÓIS DOS COMPONENTES DA REAÇÃO $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) = 2\ NH_3\ (g)$

	N_2	H_2	NH_3	Total
Início	1	3	–	4
Equilíbrio	$1 - y$	$3 - 3y$	$2y$	$4 - 2y$

[10] Até o eclodir da I Guerra Mundial (1914) a única fonte conhecida de nitrogênio fixo era o salitre do Chile ($NaNO_3$), matéria-prima para a fabricação de explosivos e fertilizantes. Durante o conflito, Haber e Bosch, da BASF, industrializaram a síntese da amônia, permitindo à Alemanha resistir durante quatro anos ao sítio das forças aliadas.

Resulta, então, para a constante de equilíbrio:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{2y}{4-2y}\right)^2 P^2}{\frac{1-y}{4-2y} P \left(\frac{3-3y}{4-2y}\right)^3 P^3} = \frac{16y^2(2-y)^2}{27(1-y)^4} \frac{1}{P^2} \qquad (10.14)$$

Se, nas condições em que o equilíbrio é atingido, y for pequeno em relação à unidade, a expressão se reduz a

$$K_p = \frac{64y^2}{27P^2} \qquad \text{ou} \qquad y^2 = \frac{27}{64} K_P P^2 \qquad (10.15)$$

Portanto, nesse caso, o rendimento torna-se diretamente proporcional à pressão total, P, resultado que está de acordo com o Princípio de Le Chatelier.

Alguns resultados obtidos por Larson e Dodge, partindo de misturas estequiométricas de N_2 e H_2, encontram-se reunidos na Tabela 10.4. A parte superior dá as porcentagens de NH_3 na mistura em equilíbrio, a diversas pressões e temperaturas, enquanto a parte inferior dá os valores da constante K_p naquelas condições.

Considere-se, em primeiro lugar, a influência da pressão sobre o rendimento numa dada temperatura (500°C, por exemplo). Percebe-se que a proporção de amônia (y) no equilíbrio cresce proporcionalmente à pressão, enquanto esta não for muito elevada, e y se mantém ainda pequeno, conforme a previsão da equação (10.15). A pressões mais elevadas, não se pode mais esperar proporcionalidade mas, de qualquer forma, o rendimento cresce consideravelmente com a pressão. Industrialmente se opera, em geral, a 200 atm (processo Haber-Bosch), mas já se tem empregado pressões de até 1000 atm (processo Claude). Quanto à constante de equilíbrio, K_p, verifica-se, surpreendentemente, que ela se mantém quase inalterável até pressões de 100 atm. A pressões superiores, a variação é considerável, pois os gases se afastam cada vez mais do estado ideal e as pressões devem ser substituídas pelas fugacidades na expressão da constante de equilíbrio.

A equação de van't Hoff (9.107) permite que se obtenha K_p a qualquer temperatura, se forem previamente determinadas as constantes $\Delta\alpha, \Delta\beta, \ldots, \Delta H^0$ e c. As capacidades térmicas dos gases, entre 600 K e 800 K, dão:

$$\Delta\alpha = -41{,}51 \qquad \Delta\beta = -9{,}62 \times 10^{-3} \qquad \Delta\gamma = 42{,}68 \times 10^{-6}$$

Seguindo o mesmo processo já descrito no estudo do gás de água, podem ser utilizados os dados das Tabelas 10.4 e 10.5 para calcular as demais constantes, encontrando-se $\Delta H_0^0 = -77613$ J e $c = 22{,}58$. Tem-se, então,

$$\ln K_P = \frac{77613}{R}\frac{1}{T} - \frac{41{,}51}{R}\ln T - \frac{9{,}62\times10^{-3}}{2R}T + \frac{42{,}68\times10^{-6}}{6R}T^2 + 22{,}58$$

No mesmo intervalo de temperatura (600 K – 800 K), o calor de reação será dado pela equação (6.47):

$$\Delta H^0 = -77613 - 41{,}51T - \frac{9{,}62\times10^{-3}}{2}T^2 + \frac{42{,}68\times10^{-6}}{3}T^3$$

Admitindo que esta relação seja válida para a temperatura de 298 K (25°C), a entalpia de formação da amônia será:

$$\Delta H_f^0 = -44664\ \text{J.mol}^{-1}$$

TABELA 10.4 – PORCENTAGENS DE NH_3 NO EQUILÍBRIO $N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$

	Pressão total (atm)					
T (°C)	10	50	100	300	600	1000
350	10,38	25,11	–	–	–	–
400	3,85	15,11	24,91	–	–	–
450	2,04	9,17	16,36	35,5	53,6	69,4
500	1,20	5,58	10,40	26,2	42,1	–

TABELA 10.5 – VALORES DE K_P X 10^4 PARA O EQUILÍBRIO $N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$

	Pressão total (atm)					
T (°C)	10	50	100	300	600	1000
350	7,08	7,73	–	–	–	–
400	1,66	1,69	1,88	–	–	–
450	0,434	0,476	0,526	0,782	1,67	5,43
500	0,145	0,150	0,162	0,248	0,424	–

10.8 – A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Numa reação em fase líquida, a expressão exata da constante de equilíbrio ainda é dada pela equação (9.50).

Um exemplo clássico de reação entre líquidos é a reação de esterificação:

$$CH_3COOH\ (l) + C_2H_5OH\ (l) = CH_3COOC_2H_5\ (l) + H_2O\ (l)$$

Admitindo-se que os quatro componentes formam uma solução ideal e, assim, obedecem à Lei de Raoult, as atividades podem ser substituídas pelas frações molares:

$$K = K_x = \frac{x_{éster}\, x_{água}}{x_{ácido}\, x_{álcool}} = \frac{n_{éster}\, n_{água}}{n_{ácido}\, n_{álcool}}$$

não aparecendo $\sum_i n_i$ no resultado final por ser idêntico o número de fatores no numerador e no denominador da equação.

Berthelot e P. de St. Gilles (1862) estudaram este equilíbrio encerrando quantidades conhecidas de ácido e álcool em tubos de vidro fechados e mantidos num banho a 100°C até estabelecer-se o equilíbrio. Seguia-se o resfriamento rápido dos tubos e a análise do seu conteúdo.

Partindo de *a* móis de ácido e *b* móis de álcool, tem-se o Quadro 10.5.

QUADRO 10.5 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE MÓIS DOS COMPONENTES NUMA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

	Ácido	Álcool	Éster	Água	Total
Início	a	b	–	–	$a + b$
Equilíbrio	$a - y$	$b - y$	y	y	$a + b$

A constante de equilíbrio é dada em função da composição inicial e da quantidade (y) de ácido transformado:

$$K_x = \frac{y^2}{(a - y)(b - y)}$$

Esta é uma equação do segundo grau, ou seja,

$$[(K-1)/K]y^2 - (a+b)y + ab = 0$$

$$y = \frac{(a+b) - \sqrt{(a+b)^2 - 4ab\,(K-1)/K}}{2\,(K-1)/K}$$

Esta última equação dá a quantidade de ácido transformado, em função da composição inicial e da constante de equilíbrio.

A Tabela 10.6 dá alguns resultados obtidos no estudo experimental do equilíbrio de esterificação. Quantidades crescentes de álcool (*b*) foram adicionadas, nas diversas experiências, a um mol de ácido, de modo que a fração do ácido transformado (*y*) aumenta e tende para a unidade.

TABELA 10.6 – O EQUILÍBRIO DE ESTERIFICAÇÃO

Início		Equilíbrio		y calculado para $K_X = 4$
Móis de ácido (*a*)	Móis de álcool (*b*)	y	K_X	
1,0	0,18	0,171	3,9	0,171
1,0	0,33	0,293	3,3	0,301
1,0	0,50	0,414	3,4	0,423
1,0	1,00	0,667	4,0	0,667
1,0	2,00	0,858	4,6	0,850
1,0	8,00	0,966	3,9	0,970

Os valores encontrados para K_x não se mantêm perfeitamente constantes, em parte por não ser o sistema rigorosamente ideal, em parte devido a erros experimentais. Todavia, os desvios não são importantes, como se pode ver comparando os valores experimentais de (*y*) com os resultados com base em $K_x = 4$.

As experiências mostraram ainda que a constante de equilíbrio desta reação é independente da temperatura. Isso significa, segundo a equação (9.92), que o efeito térmico da reação de esterificação deve ser pequeno. Isto é, de fato, o que se constata.

10.9 – A DISSOCIAÇÃO DO TETRÓXIDO DE NITROGÊNIO EM SOLUÇÃO

A reação de dissociação

$$N_2O_4 = 2\,NO_2$$

tem sido estudada em soluções de clorofórmio (Cundall, 1891), nas quais o grau de dissociação foi determinado em função do escurecimento da solução devido à formação de NO_2 castanho escuro, enquanto o N_2O_4 é incolor.

Tratando-se de soluções ideais diluídas, as atividades dos solutos podem ser substituídas pelas molaridades na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{(C_{NO_2})^2}{C_{N_2O_4}}$$

Partindo de n móis de tetróxido, dissolvidos em V litros de solução, se y representa o número de móis dissociados, tem-se a seguinte situação no equilíbrio, demonstrada no Quadro 10.6.

QUADRO 10.6 – NÚMERO DE MÓIS E MOLARIDADES PARA A REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO N_2O_4

	N_2O_4	NO_2
Número de móis	$n - y$	$2y$
Molaridades	$\frac{n-y}{V}$	$\frac{2y}{V}$

A constante K_c é expressa por

$$K_c = \frac{\left(\frac{2y}{V}\right)^2}{\frac{n-y}{V}} = \frac{4y^2}{(n-y)V}$$

A Tabela 10.7 dá os valores da constante de equilíbrio K_c a 8,2°C, obtidos a partir de diferentes concentrações de tetróxido. A concordância dos resultados confirma a Lei do Equilíbrio Químico e mostra que, em soluções diluídas, as atividades dos solutos não diferem muito das concentrações.

TABELA 10.7 – DISSOCIAÇÃO DO N_2O_4 EM SOLUÇÕES DE CLOROFÓRMIO (8,2°C)

$C_{N_2O_4}$ (mol.L^{-1})	$C_{NO_2} \times 10^3$ (mol.L^{-1})	$K_c \times 10^5$
0,129	1,17	1,07
0,227	1,61	1,14
9,324	1,85	1,05
0,405	2,13	1,13
0,778	2,84	1,04

10.10 – A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO NOS SISTEMAS HETEROGÊNEOS

Os equilíbrios químicos heterogêneos mais comuns se verificam entre componentes gasosos e sólidos ou entre solutos e componentes sólidos.

Em todos os casos é válida a expressão termodinâmica da constante de equilíbrio (9.50). Todavia, a atividade de um sólido puro, ou de um líquido puro, pode ser considerada igual à unidade, em todas as pressões, conforme já foi visto na seção 8.20.

Considere-se como exemplo a reação de dissociação do carbonato de cálcio.

$$CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

Em virtude de serem unitárias as atividades dos sólidos puros, tem-se:

$$K = \frac{a_{CaO}\, a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = a_{CO_2}$$

Mas atividades e fugacidades são idênticas no caso dos gases e admitindo-se que o CO_2 se comporte como um gás ideal,

$$a_{CO_2} = f_{CO_2} = P_{CO_2}$$

$$K_P = P_{CO_2}$$

Como se vê, a constante de equilíbrio da reação considerada é igual à pressão do CO_2 (g), em equilíbrio com os sólidos puros $CaCO_3$ e CaO, conhecida geralmente como *pressão de dissociação do carbonato de cálcio*.

Esse resultado está de acordo com a regra das fases (seção 8.16) segundo a qual

$$L = (c - r) + 2 - \varphi$$

Havendo uma única reação possível entre os três componentes e sendo três o número de fases, o sistema é monovariante, pois

$$L = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

Então, fixada a temperatura, fica determinada a pressão, que é a pressão do CO_2 em equilíbrio com os dois sólidos. Essa é a razão porque não é muito próprio denominar esta pressão de *pressão de dissociação do carbonato de cálcio*, uma vez que ela é determinada pela coexistência de três componentes em equilíbrio químico.

São examinados, a seguir, alguns equilíbrios heterogêneos, classificados em quatro grupos:

a) dois sólidos e um gás;

b) um sólido e dois gases;

c) dois sólidos e dois gases;

d) sólidos e solutos.

Considerem-se alguns exemplos de equilíbrios heterogêneos envolvendo dois sólidos e um gás:

$$CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

$$4\ CuO\ (s) = 2\ Cu_2O\ (s) + O_2\ (g)$$

$$2\ Ag_2O\ (s) = 4\ Ag\ (s) + O_2\ (g)$$

$$CuSO_4.5H_2O\ (s) = CuSO_4.3H_2O\ (s) + H_2O\ (g)$$

$$2(AgCl.3NH_3)\ (s) = 2AgCl.3NH_3\ (s) + 3\ NH_3\ (g)$$

Em todos os casos, num recipiente fechado, o gás atinge uma definida "pressão de dissociação" característica do sistema e da temperatura em que se encontra. Essa pressão é a constante de equilíbrio, K_P, da reação. Tal como a pressão de vapor de um líquido ou de um sólido, ela só depende da temperatura e não da quantidade das substâncias presentes.

TABELA 10.8 – DISSOCIAÇÃO DO $CaCO_3$ (s)

Temperatura (°C)	Pressão CO_2 (mmHg)	ΔH (kJ)
500	0,733	–
–	–	180,7
600	1,84	–
–	–	176,1
700	22,2	–
–	–	174,9
800	167,0	–
–	–	163,2
900	793,0	–
–	–	162,8
1000	2924,0	–

Se esta pressão for conhecida em duas temperaturas, o calor de dissociação, ΔH, neste intervalo, pode ser determinado utilizando-se a equação de van't Hoff (9.104):

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

A Tabela 10.8 dá as pressões de dissociação do $CaCO_3$ (*s*) a temperaturas crescentes, assim como o calor de dissociação, ΔH, para cada intervalo de 100°C.

Como a reação é endotérmica, compreende-se que a constante $K_P = K_{CO_2}$ aumente com a elevação da temperatura que, assim, favorece à dissociação do carbonato, tal como prevê o Princípio de Le Chatelier.

A dissociação de outros carbonatos foi também investigada, encontrando-se que, quanto maior for o calor de dissociação de um carbonato numa dada temperatura, tanto menor será a pressão de dissociação correspondente. Além disso, quanto aos carbonatos alcalino-terrosos, verifica-se que aumenta na mesma ordem a temperatura em que estes carbonatos atingem uma dada pressão de dissociação (por exemplo, 1 bar).

Um exemplo clássico do tipo de equilíbrio envolvendo um sólido e dois gases é a dissociação de sais de amônio, estudada por Isambert (1881-83).

Seja, como exemplo, a dissociação do sulfeto ácido de amônio:

$$NH_4HS\ (s) = NH_3\ (g) + H_2S\ (g)$$

na qual a pressão total e a constante de equilíbrio são dadas, respectivamente, por

$$P = P_{NH_3} + P_{H_2S}$$

$$K_P = P_{NH_3} P_{H_2S}$$

Partindo do sal puro, tem-se, no equilíbrio, o mesmo número de móis de NH_3 (*g*) e H_2S (*g*), que entre si dividem a pressão total. Nesse caso,

$$P_{NH_3} = P_{H_2S} = \frac{P}{2}$$

$$K_P = \frac{P^2}{4}$$

de modo que a medida da pressão total leva à constante de equilíbrio.

Diversa é a situação quando preexiste um dos gases ao começar a dissociação do sólido. Seja P_0 a pressão inicial do gás preexistente (amônia, por exemplo) e y a pressão parcial de cada um dos gases produzidos pela dissociação. Nesse caso,

$$P_{NH_3} = P_0 + y \qquad P_{H_3S} = y$$

o que dá para a pressão total e para a constante de equilíbrio

$$P = P_0 + 2y$$

$$K_P = (P_0 + y)$$

Se P_0 for dado, a medida da pressão total, P, permite determinar y e, portanto, a constante K_P.

Medidas realizadas por Isambert foram reunidas na Tabela 10.9, onde os valores de K_P foram obtidos pela forma indicada. Vê-se que a Lei do Equilíbrio Químico se cumpre com suficiente aproximação, embora se tenha partido do sal puro, no primeiro caso, e do sal na presença de um dos produtos de dissociação nos demais casos.

TABELA 10.9 – DISSOCIAÇÃO DO NH_4HS (24°C)

P_{NH_3} (atm)	P_{H_2S} (atm)	$K_P \times 10^2$
0,309	0,309	9,56
0,364	0,258	9,40
0,539	0,174	9,37
0,249	0,369	9,16
0,161	0,595	9,55

O carbamato de amônio dissocia-se em três moléculas gasosas e constitui, por isso, um caso especial a considerar:

$$NH_4CO_2NH_2\ (s) = 2\ NH_3\ (g) + CO_2\ (g)$$

Nesse caso, partindo do carbamato puro,

$$P = P_{NH_3} + P_{CO_2} = \frac{2}{3}P + \frac{1}{3}P$$

$$K_P = P_{NH_3}^2 P_{CO_2} = \frac{4}{27}P^3$$

de modo que, novamente, a constante de equilíbrio pode ser calculada em função da pressão total.

Além disso, como K_P contém como fator o quadrado de P_{NH_3}, é de esperar que o acréscimo de amônia reprima a dissociação do carbamato em maior grau que o acréscimo equivalente de CO_2, o que realmente se verifica.

Como exemplo de equilíbrio envolvendo dois sólidos e dois gases, podemos citar a reação entre ferro e vapor de água:

$$3\,Fe\,(s) + 4\,H_2O\,(g) = Fe_3O_4\,(s) + 4\,H_2\,(g)$$

Mas, acima de 580°C, forma-se também o óxido de ferro (II) e mais dois equilíbrios devem ser considerados:

$$Fe\,(s) + H_2O\,(g) = FeO\,(s) + H_2\,(g)$$

$$3\,FeO\,(s) + H_2O\,(g) = Fe_3O_4\,(s) + H_2\,(g)$$

O exame desses equilíbrios mostra que, em qualquer caso, deve-se ter:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \text{constante}$$

Isso é realmente o que se verifica, conforme mostram os dados reunidos na Tabela 10.10.

TABELA 10.10 – EQUILÍBRIO Fe (*s*), H_2O (*g*) A 900°C

P_{H_2} (mmHg)	P_{H_2O} (mmHg)	P_{H_2}/P_{H_2O}
13,5	8,8	1,53
26,0	17,4	1,49
54,1	35,4	1,53
71,8	49,3	1,46

10.11 – COMBINAÇÃO DE EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

Aplicam-se igualmente aos equilíbrios heterogêneos as considerações feitas na seção 9.23 sobre a combinação linear de reações para o cálculo da constante de equilíbrio.

Sejam as reações heterogêneas:

1) $Fe\,(s) + CO_2\,(g) = FeO\,(s) + CO\,(g)$

2) $Fe\,(s) + H_2O\,(g) = FeO\,(s) + H_2\,(g)$

que podem ser combinadas por subtração para dar a reação homogênea

3) $CO_2\,(g) + H_2\,(g) = CO\,(g) + H_2O\,(g)$

De acordo com a regra conhecida

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

ou

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}$$

O que de fato se verifica, uma vez que:

$$K_1 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \qquad K_2 = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \qquad \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{CO_2}P_{H_2}} = K_3$$

Os dados da Tabela 10.11 mostram a boa concordância entre a razão K_1/K_2 e o valor de K_3 determinado experimentalmente.

TABELA 10.11 – COMBINAÇÃO DE EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

t °C	K_1	K_2	K_1 / K_2	K_3
700	1,47	2,38	0,65	0,63
800	1,81	2,00	0,91	0,93
900	2,15	1,67	1,29	1,27
1000	2,48	1,49	1,66	1,67

10.12 – EQUILÍBRIOS ENTRE SÓLIDOS E SOLUTOS

Em solução aquosa saturada de um sal *pouco solúvel*, verifica-se um equilíbrio entre o sal sólido e os respectivos íons hidratados em estado de grande *diluição*. A atividade do sal sólido é igual à unidade e, em solução muito diluída, as atividades iônicas podem ser substituídas por molaridades. Por isso, a constante de equilíbrio é dada pelo produto das concentrações iônicas, chamado produto de solubilidade. Assim, por exemplo,

(1) $BaSO_4\ (s) + aq = Ba^{2+}\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$

$$K_1 = c_{Ba^{2+}} c_{SO_4^{2-}} = 1 \times 10^{-10} \qquad (25°C)$$

(2) $BaCO_3\ (s) + aq = Ba^{2+}\ (aq) + CO_3^{2-}\ (aq)$

$$K_2 = c_{Ba^{2+}} c_{CO_3^{2-}} = 4{,}9 \times 10^{-9} \qquad (25°C)$$

Em solução saturada de ambos os sais, ter-se-á um terceiro equilíbrio:

(3) $BaSO_4\ (s) + CO_3^{2-}\ (aq) = BaCO_3\ (s) + SO_4^{2-}\ (aq)$

$$K_3 = \frac{c_{SO_4^{2-}}}{c_{CO_3^{2-}}}$$

Mas a equação (3) é igual à diferença entre as equações (2) e (1). Por isso, deverá cumprir-se a seguinte relação entre as constantes de equilíbrio das reações correspondentes:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1 \times 10^{-10}}{4{,}9 \times 10^{-9}} = 0{,}02$$

BIBLIOGRAFIA

1. FÍSICO-QUÍMICA (GERAL)

ADAM, N. K. *Physical Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1956.

ADAMSON, A. W. *A Textbook of Physical Chemistry*. Nova Iorque: Academic Press, 1973.

ANDREWS, D. H. *Introductory Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1970.

ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 6. ed. Oxford: University Press, 1998.

BARNARD, A. K. & MANSELL, A. L. *Fundamentals of Physical Chemistry*. Londres: McGraw-Hill, 1966.

BARRANTE, J. R. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1977.

BARROW, G. M. *Physical Chemistry*. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1973.

BLINDER, S. M. *Advanced Physical Chemistry*. Londres: Macmillan, 1999.

BRDICKA, R. *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. Berlim: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.

CASTELLAN, G. W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1975, 2v.

CORRALES, J. A. C. Z. *Curso de Química Física*. Madri: Aguilar, 1974.

CROCKFORD, H. B. & KNIGHT, S. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1964.

DANIELS, F. & ALBERTY, R. A. *Physical Chemistry*. 4. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1975.

DARKEN, L. S. & GURY, R. W. *Physical Chemistry of Metals*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1953.

DUFFEY, G. H. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1962.

EASTMAN, E. D. & ROLLEFSON, G. K. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: J. Wiley, 1975.

EGGERS, D. F. et al. *Physical Chemistry*. Nova Iorque, J. Wiley, 1964.

EGGERT, J. et al. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie in Elementarer Darstellung*. Stuttgart, 1960.

EMSCHWILLER, G. *Chimie Physique*. Paris: Presses Universitaires de France, 1964, 3v.

EUCKEN, A. & WICKE, E. *Grundriss der Physikalischen Chemie*, Leipzig, 1959.

EYRING, H., HENDERSON, D. & JOST, W. *Physical Chemistry*: *an Advanced Treatise*. Nova Iorque: Academic Press, 1967-71, 11v.

FINDLAY, A. *Introduction to Physical Chemistry*. Londres: Longmans Green, 1953.

FRIED, V. et al. *Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: Macmillan, 1946.

GILBERT, J. *Chimie Physique*. Paris: Masson, 1963.

GLASSTONE, S. & LEWIS, D. *Elements of Physical Chemistry*. 2. ed. Londres: Macmillan, 1963.

GLASSTONE, S. *Textbook of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: Van Nostrand, 1946.

GOLDEN, S. *An Introduction to Theoretical Physical Chemistry*. Londres; Addison-Wesley, 1961.

GUCKER, F. T. & SEIFERT, R. L. *Physical Chemistry*. Londres: English Universities Press, 1967.

GUERASIMOV, Ya. et al. *Curso de Química Física*. Moscou: Editorial Mir, 1971, 2v.

HAMILL, W. et al. *Principles of Physical Chemistry*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1968.

HAMMET, L. P. *Introduction to the Study of Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1952.

HARVEY, K. B. *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*. Reading: Mass., Addison-Wesley, 1963.

HINSHELWOOD, C. N. *The Structure of Physical Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1951.

HUNT, H. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: Thomas Y. Crowell, 1947.

HUTCHINSON, E. *Physical Chemistry*. Filadélfia & Londres: Saunders, 1962.

KAUFMAN, E. D. *Advanced Concepts in Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1966.

KIRÉEV, V. *Cours de Chimie Physique*. Moscou: Editorial Mir, 1968.

LABHART, H. *Einführung in die Physikalische Chemie*. Berlim: Springer, 1975.

LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1978.

MACDOUGAL, F. H. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: Macmillan, 1937.

MARON, S. H. & LANDO, J. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. Nova Iorque: Macmillan, 1974.

McQUARRIE, D. A & SIMON, J. D. *Physical Chemistry: a Molecular Approach*. Sausalito, Califórnia, University Science Books, 1997.

MEE, A. J. & SPEAKMAN, J. C. *Physical Chemistry*. 6. ed. Londres: Heinemann, 1965.

METZ, C. R. *Theory and Problems of Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1976.

MILLARD, E. B. *Physical Chemistry for Colleges*. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1955.

MOELWIN-HUGHES, E. A. *Physical Chemistry*. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1965.

MOORE, W. J. *Físico-Química*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1976, 2v.

PARTINGTON, J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*. Londres: Longmans Green, 1949-54, 5v.

PAUL, M. A. *Physical Chemistry*. Boston: Heath, 1962.

PEÑA, M. D. & MUNTANER, A. R. *Química Física*. Madri: Ed. Alhambra, 1972-75, 2v.

ROSEMBAUM, E. J. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: Appleton Century Crofts, 1970.

RUTGERS, A. J. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: Interscience, 1954.

SCHÄFER, K. *Physikalische Chemie*. 2. ed. Berlim: Springer, 1964.

SHEEHAN, W. F. *Physical Chemistry*. 2. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1970.

SOUCHAY, P. *Chimie Physique*. 3. ed. Paris: Masson, 1968.

2. TERMODINÂMICA QUÍMICA

ADKINS, C. J. *Equilibrium Thermodynamics*. 2. ed. Londres: McGraw-Hill, 1975.

ANDREWS, F. C. *Thermodynamics: Principles and Applications*. Nova Iorque: J. Wiley, 1971.

BALZHISER, R. E. et al. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Nova Jersey: Prentice-Hall, 1972.

BAUMAN, R. P. *Introdução ao Equilíbrio Termodinâmico*. São Paulo: Edgard Blücher, 1969.

BENT, H. A. *The Second Law*. Nova Iorque: Oxford, 1965.

BOUSQUET, J. *Thermodynamique Chimique*. Paris: Masson, 1969.

BUTLER, J. A. V. *Chemical Thermodynamics*. 4. ed. Nova Iorque: Macmillan, 1946.

CALDIN, E. F. *Introduction to Chemical Thermodynamics*. Londres: Oxford University, 1971.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. Nova Iorque: J. Wiley, 1960.

COULL, J. *Equilibrium Thermodynamics*. Nova Iorque: J. Wiley, 1964.

DENBIGH, K. G. *The Principles of Chemical Equilibrium*. Londres: Cambridge University Press, 1966.

DODGE, B. F. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1944.

EVERDELL, M. H. *Introduction to Chemical Thermodynamics*. Londres: English Universities Press, 1965.

EVERET, D. H. *An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics*. Londres: Longmans, 1959.

FAST, J.D. *Entropy*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1963.

GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*. Washington: Scripta, 1973.

GILBERT, R. *Thermodynamique Chimique*. Paris: Éditions Eyrolles, 1970.

GLASSTONE, S. *Thermodynamics for Chemists*. Nova Iorque: Van Nostrand, 1966.

GOATES, J. R. & OTT, J. B. *Thermodynamics: an Introduction for Chemists*. Nova Iorque: Hartcourt, 1971.

GROMB, S. & JOUSSOT-DUBIEN, J. *Introduction à la Thermodynamique Chimique*. Paris: Dunod, 1969.

GUGGENHEIM, E. A. *Thermodynamics*. 3. ed. Amsterdam: North-Holland, 1957.

HARGREAVES, G. *Elementary Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Londres: Butterworth, 1963.

HILL, T. L. *Thermodynamics for Chemists and Biologists*. Reading, Mass.: Addison Wesley, 1968.

HOLMAN, J. P. *Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1974.

IVES, J. G. *Chemical Thermodynamics*. Londres: MacDonald, 1971.

KERN, M. R. & WEISBROD, A. *Thermodynamique deBbase pour Mineralogistes, Petrographes et Geologues*. Paris: Masson, 1964.

KIRWOOD, J. G. & OPPENHEIM, I. *Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1961.

KLOTZ, I. M. & ROSENBERG, R. M. *Chemical Thermodynamics: Base Theory and Methods*. 3. ed. Menlo Park: Cal., Benjamin, 1972.

LEE, J. F. & SEARS, F. W. *Termodinâmica*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1969.

MacDOUGALL, F. H. *Thermodynamics and Chemistry*. 3. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1939.

MAHAM, B. H. *Elementary Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: Benjamin, 1964.

MUNSTER, A. *Classical Thermodynamics*. Londres: J. Wiley, 1970.

NASH, L. K. *Elements of Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Reading, Mass.: Addison Wesley, 1970.

OPPITZ, A. *Algemeine und Chemische Thermodynamic*. München: R. Oldenbourg, 1952.

PAUL, M. A. *Principles of Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1951.

PIMENTEL, G. C. & SPATLEY, R. D. *Understanding Chemical Thermodynamics*. San Francisco: Cal., Holden-Day, 1969.

PITZER, K. S. & BREWER, L. *Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1961.

PRIGOGINE, I. & DEFAY, *Chemical Thermodynamics*. Londres: Longmans Green, 1954.

REID, C. E. *Principles of Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: Reinhold, 1960.

REYNOLDS, W. C. *Thermodynamics*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1968.

ROCK, P. *Chemical Thermodynamics*. Londres: Macmillan, 1971.

ROSSINI, F. D. *Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: J. Wiley, 1950.

SAAD, M. A. *Termodinâmica*. Bilbao: Ed. Urno, 1971.

SEARS, F. W. *Thermodynamics*. 2. ed. Reading, Mass.: Addison Wesley, 1953.

SHERWOOD, D. *Introductory Chemical Thermodynamics*. Londres: Longman, 1971.

SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. *Chemical Engineering Thermodynamics*. 2. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1959.

STEINER, L. E. *Introduction to Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1948.

VAN WYLEN, G. J. & SONTAG, R. E. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.

WALL, F. T. *Chemical Thermodynamics*. 2. ed. San Francisco: Cal., Freeman, 1965.

WASER, J. *Basic Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: Benjamin, 1966.

WEBER, H. C. & MEISSNER, H. P. *Thermodynamics for Chemical Engineers*. 2. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1957.

WOOD, R. E. *Introduction to Chemical Thermodynamics*. Nova Iorque: Appleton Century Crofts, 1970.

ZEMANSKY, M. W. *Heat and Thermodynamics*. 4. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1957.

3. PROBLEMAS

ADAMSON, A. W. *Understanding Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: Benjamin, 1969.

ALEXITS, G. & FENYÖ, E. *Les Méthodes Mathématiques en Chimie*. Paris: Masson, 1969.

AVERY, H. E. & SHAW, D. J. *Advanced Physical Chemistry Calculations*. Londres: Butterworth, 1971.

AVERY, H. E. & SHAW, D. J. *Basic Physical Chemistry Calculations*. Londres: Butterworth, 1971.

BARES, J. et al. *Collection of Problems in Physical Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1962.

BARRANTE, R. J. *Applied Mathematics for Physical Chemistry*. Nova Jersey: Prentice Hall, 1974.

BEARMAN, R. J. & CHU, B. *Problems in Chemical Thermodynamics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1967.

BODSWORTH, C. & APPLETON, A. S. *Problèmes de Thermodynamique Chimique*. Paris: Dunod, 1969.

BROOKES, C. J. et al. *Mathematics and Statistics for Chemists*. Nova Iorque: J. Wiley, 1966.

DANIELS, F. *Preparación Matemática para la Química Física*. Barcelona: Ed. Labor, 1934.

FAIRES, V. M. *Problems on Thermodynamics*. 4. ed. Nova Iorque: Macmillan, 1968.

FROMHERS, H. *Physico-Chemical Calculations in Science and Industry*. Londres: Butterworth, 1964.

GAY, L. *Les Mathématiques du Chimiste*. Paris: J. Hermann, 1926.

GILBERT, J. *Problèmes de Chimie Physique*. Paris: Masson, 1967.

GRIFFITHS, P. J. F. & THOMAS, J. D. R. *Calculations in Advanced Physical Chemistry*. Londres: Edward Arnold, 1971.

GUGGENHEIM, E. A. & PRUE, J. E. *Physico-Chemical Calculations*. Nova Iorque: Interscience, 1964.

HAWES, B. W. V. & DAVIES, N. H. *Calculations in Physical Chemistry*. 2. ed. Londres: English Universities Press, 1965.

HIRST, D. M. *Mathematics for Chemists*. Nova Iorque: Macmillan, 1976.

KARAPETYANTS, M. Kh. *Examples and Problems in Chemical Thermodynamics*. Moscou: Editorial Mir, 1976.

LABOWITZ, L. C. & ARENTS, J. S. *Physical Chemistry: Problems and Solutions*. Nova Iorque: Academic Press, 1969.

MACEDO, H. & LUIZ, A. M. *Problemas de Termodinâmica Básica*: Física e Química. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.

MARGENAU, H. & MURPHY, G. M. *The Mathematics of Physics and Chemistry*. 2. ed. Nova Jersey: Van Nostrand, 1962.

MELLOR, J. W. *Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics*. 4. ed. Nova Iorque: Dover, 1955.

NERNST, W. & SCHOENFLIES, A. *Einführung in Die Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften*. München: R. Oldenbourg, 1931.

PANNETIER, G. & PASCAL, Y. L. *Exercices et Problèmes de Thermodynamique Chimique*. Paris: Masson, 1976.

PERRIN, C. *Mathematics for Chemists*. Nova Iorque: J. Wiley, 1970.

PRIDEAUX, E. B. R. *Problems in Physical Chemistry*. Londres: Constable, 1920.

SILLEN, L. G. et al. *Problems in Physical Chemistry*. Nova Iorque: Prentice-Hall, 1952.

SMITH, A. C. K. *Applied Physical Chemistry Problems for Chemists and Chemical Engineers*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1968.

WOLFENDEN, J. H. *Numerical Problems in Advanced Physical Chemistry*. Londres: Oxfords University, 1945.

Dados termodinâmicos a 298,15 K

Apêndice A

Entalpia de formação ΔH_f^0, energia de Gibbs de formação, ΔG_f^0, entropia S^0 (segundo a Terceira Lei) e capacidade térmica, C_P^0, no estado indicado e sob a pressão de 1 bar a 25°C. O símbolo (*aq*, $a = 1$) indica o soluto de atividade unitária em solução aquosa. As quantidades referentes aos íons são expressas numa escala que tem como base o íon H^+ (*aq*, $a = 1$) para o qual se postula um valor nulo para aquelas quantidades.

Os dados são baseados, em sua maior parte, em *Selected Values of Chemical Thermoyinamic Properties*, publicação do *National Bureau of Standards,* Washington D.C. em 1952.

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Ag (*s*)	0,00	0,00	42,70	25,49
Ag^+ (*aq*, $a = 1$)	105,58	77,12	72,68	21,76
AgBr (*s*)	– 99,50	– 95,94	107,11	52,38
AgCl (*s*)	– 127,03	– 109,72	96,11	50,79
AgI (*s*)	– 62,38	– 66,32	114,22	54,43
Ag_2O (*s*)	– 31,05	– 11,21	121,34	65,86
Al (*s*)	0,00	0,00	28,33	24,35
Al^{3+} (*aq*, $a = 1$)	– 531,37	– 485,34	– 321,75	–
Al_2O_3 (*s*, corindum)	– 1675,69	– 1582,39	50,92	79,04
Ba (*s*)	0,00	0,00	62,8	28,07
Ba^{2+} + (*aq*, $a = 1$)	– 538,36	– 560,66	9,6	–
BaO (*s*)	– 553,5	– 525,1	70,4	47,78
$BaCl_2$ (*s*)	– 859,81	– 810,86	125,52	75,14
$BaSO_4$ (*s*)	– 1465,24	– 1353,11	132,21	–
B (*s*)	0,00	0,00	5,86	11,09
BCl_3 (*l*)	– 427,19	– 387,44	206,27	106,69
BF_3 (*g*)	– 1137,00	– 1120,35	254,01	50,46

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Br_2 (*l*)	0,00	0,00	152,23	75,69
Br_2 (*g*)	30,91	3,14	245,35	36,02
Br (*g*)	111,88	82,43	174,91	20,79
Br^- (*aq*, *a* = 1)	–121,55	– 103,97	82,42	– 141,84
C (*s*, grafite)	0,00	0,00	5,74	8,53
C (*s*, diamante)	1,90	2,90	2,38	6,11
C (*g*)	716,68	671,29	157,99	20,84
CO (*g*)	– 110,52	– 137,15	197,56	29,12
CO_2 (*g*)	– 393,51	– 394,36	213,64	37,11
CH_4 (*g*)	– 74,81	– 50,75	186,15	35,31
C_2H_2 (*g*)	226,73	209,20	200,83	43,93
C_2H_4 (*g*)	52,26	68,12	219,45	43,56
C_2H_6 (*g*)	– 84,68	– 32,89	229,49	52,63
C_6H_6 (*g*)	82,90	129,72	269,31	81,67
C_6H_6 (*l*)	49,00	124,30	173,30	136,10
CCl_4 (*g*)	– 102,93	– 60,63	309,74	83,30
$CHCl_3$ (*l*)	– 134,47	– 73,72	201,67	113,80
CS_2 (*g*)	117,36	67,15	237,73	45,40
C_2N_2 (*g*)	308,95	297,36	241,79	56,82
C_2H_5OH (*l*)	– 277,69	– 174,89	160,67	111,46
CH_3COOH (*l*)	– 484,51	– 389,95	159,83	124,26
$(CH_3)_2CO$ (*l*)	– 248,19	– 155,73	200,4	124,7

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Ca (*s*)	0,00	0,00	41,63	26,28
Ca^{2+} (*aq*, *a* = 1)	– 542,96	– 553,04	– 55,23	–
$CaCO_3$ (calcita)	–1206,87	– 1128,76	92,88	81,88
$CaCO_3$ (aragonita)	– 1206,87	– 1127,71	88,70	81,25
CaO (*s*)	– 635,55	– 604,17	39,75	42,80
$Ca(OH)_2$ (*s*)	– 986,59	– 896,76	76,15	84,52
CaC_2 (*s*)	– 62,76	– 67,78	70,29	62,34
Cd (s, γ)	0,00	0,00	51,76	25,98
$CdCl_2$ (*s*)	– 391,50	– 343,97	115,27	74,68
CdS (*s*)	– 161,92	– 156,48	64,85	–
$CdSO_4$ (*s*)	– 933,28	– 822,78	123,04	99,58
Cl_2 (*g*)	0,00	0,00	222,96	33,91
Cl (*g*)	121,68	105,70	165,09	21,84
Cl^- (*aq*, *a* = 1)	– 167,16	– 131,26	56,48	– 136,40
Cu (*s*)	0,00	0,00	33,30	24,47
Cu^{2+} (*aq*, *a* = 1)	64,77	65,52	– 99,58	–
CuCl (*s*)	– 134,72	– 118,83	91,63	–
$CuCl_2$ (*s*)	– 205,85	–	–	–
Cu_2O (*s*)	– 168,6	– 146,36	93,14	63,64
CuO (*s*)	– 157,3	129,7	42,63	42,30

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
F_2 (*g*)	0,00	0,00	202,67	31,30
F (*g*)	78,99	61,92	158,64	22,74
Fe (s, α)	0,00	0,00	27,15	25,23
Fe^{3+} (*aq*, $a = 1$)	– 48,53	– 4,60	– 315,89	–
Fe_2O_3 (*s*)	– 822,16	– 740,99	89,96	104,60
Fe_3O_4 (*s*)	– 1117,13	– 1014,20	146,44	–
FeS_2 (pirita)	– 178,24	– 166,94	52,93	62,17
$FeSO_4$ (*s*)	– 928,43	– 820,90	107,53	100,58
H_2 (*g*)	0,00	0,00	130,68	28,82
H (*g*)	217,97	203,26	114,60	20,79
H^+ (*aq*, $a = 1$)	0,00	0,00	0,00	0,00
H_2O (*g*)	– 241,82	– 228,59	188,72	33,58
H_2O (*l*)	– 285,83	– 237,18	69,91	75,29
H_2O_2 (*l*)	– 187,78	– 120,42	109,62	89,12
HCl (*g*)	– 92,31	– 95,30	186,80	29,12
HBr (*g*)	– 36,40	– 53,43	198,59	29,14
HI (*g*)	26,48	1,72	206,48	29,16
H_2S (*g*)	– 20,63	– 33,56	205,69	34,23
H_2SO_4 (*l*)	– 813,99	– 690,10	156,90	138,91
HNO_3 (*l*)	– 173,22	– 79,91	155,60	109,97

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Hg (*l*)	0,00	0,00	77,40	27,82
Hg (*g*)	60,84	31,76	174,89	20,79
HgO (*s*, vermelho)	– 90,71	– 58,53	71,96	45,73
HgO (*s*, amarelo)	– 90,21	– 58,40	73,22	–
Hg_2Cl_2 (*s*)	– 264,93	– 210,66	195,81	101,67
$HgCl_2$ (*s*)	– 224,3	178,6	146,0	76,57
I_2 (*s*)	0,00	0,00	116,14	54,44
I_2 (*g*)	62,44	19,36	260,58	36,90
I (*g*)	106,84	70,28	180,68	20,79
I^- (*aq*, *a* = 1)	– 55,19	– 51,59	111,29	– 142,26
I_3^- (*aq*, *a* = 1)	– 51,46	– 51,46	239,32	–
K (*s*)	0,00	0,00	63,60	29,16
K^+ (*aq*, *a* = 1)	– 251,21	– 282,28	102,51	–
KCl (*s*)	– 435,87	– 408,32	82,68	51,51
KBr (*s*)	– 392,17	– 379,20	96,44	53,64
KI (*s*)	– 327,65	– 324,89	106,32	52,93
Li (*s*)	0,00	0,00	29,12	24,77
LiH (*g*)	128,45	105,44	170,58	–
LiF (*s*)	– 605,42	– 583,67	35,86	–
Li_2CO_3 (*s*)	–1215,62	–1132,44	90,37	–
Mg (*s*)	0,00	0,00	32,51	24,89
Mg^{2+} (*aq*, *a* = 1)	– 461,96	– 456,01	– 138,1	–
MgO (*s*)	– 601,83	– 569,57	26,78	37,40
$Mg(OH)_2$ (*s*)	– 924,66	– 833,75	63,14	77,03
$MgCO_3$ (*s*)	– 1112,94	–1029,26	65,69	–
$MgCl_2$ (*s*)	– 641,83	– 592,33	89,54	71,30

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Mn (s,α)	0,00	0,00	32,01	26,32
MnO_2 (s)	– 520,03	– 465,22	53,05	54,14
MnS (s, verde)	– 214,22	– 218,40	78,24	49,96
$MnSO_4$ (s)	– 1065,25	– 957,42	112,13	100,50
N_2 (g)	0,00	0,00	191,50	29,12
N (g)	472,70	455,58	153,19	20,79
NH_3 (g)	– 46,11	– 16,45	192,34	35,06
NH_4^+ (aq, $a = 1$)	–132,51	– 79,37	113,39	79,91
N_2O (g)	82,05	104,18	219,74	38,45
NO (g)	90,25	86,57	210,65	29,84
NO_2 (g)	33,18	51,30	239,95	37,20
N_2O_4 (g)	9,16	97,82	304,18	77,28
NO_2^- (aq, $a = 1$)	– 104,60	– 37,24	140,16	– 97,49
NO_3^- (aq, $a = 1$)	– 207,36	– 111,34	146,44	– 86,61
Na (s)	0,00	0,00	51,04	28,41
Na^+ (aq, $a = 1$)	– 240,12	– 261,87	60,25	46,4
NaCl (s)	– 411,00	– 384,03	72,38	49,71
NaBr (s)	– 361,06	– 348,98	86,82	51,38
NaI (s)	– 288,03	– 286,06	98,53	52,09
Na_2O (s)	– 415,89	– 376,56	72,80	–
NaOH (s)	– 426,73	– 379,49	64,46	59,54
Na_2CO_3 (s)	– 1130,94	– 1047,67	–	110,50

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Ni (*s*)	0,00	0,00	29,87	26,07
Ni^{2+} (*aq*, *a* = 1)	– 53,97	– 45,61	– 128,87	–
NiO (*s*)	– 239,74	– 211,71	37,99	44,31
$NiSO_4$ (*s*)	– 872,91	– 759,81	92,05	138,07
O_2 (*g*)	0,00	0,00	205,03	29,35
O (*g*)	249,17	231,75	160,95	21,91
O_3 (*g*)	142,67	163,18	238,82	39,20
OH^- (*aq*, *a* = 1)	– 229,99	– 157,29	– 10,75	– 148,53
Pb (*s*)	0,00	0,00	64,81	26,44
PbO (*s*, amarelo)	– 217,32	– 187,90	68,70	45,77
PbO_2 (*s*)	– 277,40	– 217,36	68,62	64,64
Pb_3O_4 (*s*)	– 718,39	– 601,24	211,29	146,86
$PbCO_3$ (*s*)	– 699,15	– 625,51	130,96	87,40
$PbSO_4$ (*s*)	– 919,94	– 813,20	148,57	103,21
P (α, branco)	0,00	0,00	41,09	23,84
P (vermelho, tricl.)	– 17,57	– 12,13	22,80	21,21
PH_3 (*g*)	5,44	13,39	210,12	37,11
PCl_3 (*g*)	– 287,02	– 267,78	311,67	71,84
P_2O_5 (*s*)	– 2984,03	– 2697,84	228,86	211,71
PO_4^{3-} (*aq*, *a* = 1)	– 1277,38	– 1018,80	– 221,75	–

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
S (*s*, rômbico)	0,00	0,00	31,80	22,64
S (*s*, monoclínico)	0,30	0,10	32,55	23,64
S_8 (*g*)	102,30	49,66	430,87	156,44
SO_2 (*g*)	– 296,83	– 300,19	248,11	39,87
SO_3 (*g*)	– 395,72	– 371,08	256,65	50,67
SO_4^{2-} (*aq*, *a* = 1)	– 909,27	– 744,63	20,08	– 292,88
$SOCl_2$ (*g*)	– 212,55	– 198,32	309,66	66,53
Sc (*s*)	0,00	0,00	34,64	25,52
ScCl (*g*)	112,55	86,19	234,30	35,15
ScS (*g*)	174,89	124,26	235,56	33,47
Si (*s*)	0,00	0,00	18,83	20,00
SiO_2 (*s*, quartzo)	– 910,94	– 856,67	41,84	44,43
SiO_2 (*s*, cristobal.)	– 909,48	– 855,88	42,68	44,18
SiH_4 (*g*)	34,31	56,90	204,51	42,84
Sn (*s*, branco)	0,00	0,00	51,55	26,99
Sn (*s*, cinzento)	– 2,09	0,13	44,14	25,77
$SnCl_4$ (*l*)	– 511,28	– 440,16	258,57	165,27
SnO_2 (*s*)	– 580,74	– 519,65	52,30	52,59
U (*s*)	0,00	0,00	50,33	–
UO_2 (*s*)	– 129,68	– 1075,29	77,82	–
UO_3 (*s*)	– 1263,57	– 1184,07	98,62	–
UF_6 (*g*)	– 2112,92	– 2029,24	379,74	–
$UO_2SO_4.3H_2O$ (*s*)	– 2789,89	– 2451,82	263,59	–

Substância	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.mol^{-1}K^{-1}	C_P^0 J.mol^{-1}K^{-1}
Zn (*s*)	0,00	0,00	41,63	25,40
ZnO (*s*)	– 348,28	– 318,32	43,64	40,25
$ZnCO_3$ (*s*)	– 394,38	– 731,57	82,42	79,71
$ZnSO_4$ (*s*)	– 982,82	– 874,46	119,66	–
$ZnCl_2$ (*s*)	– 415,05	– 369,43	111,46	71,34

Unidades e constantes físicas

Apêndice B

UNIDADES SI BÁSICAS

Grandeza	Nome	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Intensidade luminosa	candela	cd
Quantidade de matéria	mol	mol

UNIDADES SI DERIVADAS

Grandeza	Nome	Símbolo	Expressão SI
Freqüência	hertz	Hz	s^{-1}
Força	newton	N	$kg.m.s^{-2}$
Pressão	pascal	Pa	$N.m^{-2}$
Energia	joule	J	N.m
Potência	watt	W	$J.s^{-1}$
Quantidade de eletricidade	coulomb	C	A.s
Potencial elétrico	volt	V	$W.A^{-1}$
Capacitância	farad	F	$C.V^{-1}$
Resistência	ohm	Ω	$V.A^{-1}$
Condutância	siemens	S	$A.V^{-1}$
Fluxo de indução magnética	weber	Wb	V.s
Indução magnética	tesla	T	$W.m^{-2}$
Indutância	henry	H	$Wb.A^{-1}$
Fluxo luminoso	lúmen	lm	
Iluminamento ou aclaramento	lux	lx	

UNIDADES NÃO SI UTILIZADAS

Grandeza	Nome	Símbolo	Equivalente SI
Comprimento	angström	Å	10^{-10} m
	mícron	μ	10^{-6} m
Volume	litro	L ou l*	10^{-3} m^3 = 1 dm^3
Pressão	atmosfera	atm	101325 $N.m^{-2}$
	bar	bar	10^5 $N.m^{-2}$
Quantidade de eletricidade	faraday	F	96487 C
Energia	caloria	cal	4,1840 J

* Os símbolos das unidades que não derivam de nomes próprios são expressos em caracteres romanos minúsculos. No caso especial do litro admite-se tanto o símbolo l (minúsculo) como L (maiúsculo). O último tem sido preferido para evitar confusão entre l (minúsculo) e o numeral 1.

Massa atômica do ^{12}C		12,0000 u.m.a
Unidade de massa atômica (u.m.a.)		$1{,}66043 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Avogadro	$\overline{N}$	$6{,}0225 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Velocidade da luz no vácuo	c	$2{,}997925 \times 10^{8}$ m.s^{-1}
Constante de Planck	h	$6{,}6256 \times 10^{-34}$ J.s
Constante de Boltzmann	k_B	$1{,}3806 \times 10^{-23}$ J.K^{-1}
Massa do elétron em repouso	m_e	$9{,}1094 \times 10^{-31}$ kg
Carga elementar	e	$1{,}6021 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = \overline{N}e$	96487 C
Aceleração da gravidade (padrão)	g	9,80665 m.s^{-2}
Ponto do gelo		0°C = 273,15 K
Ponto triplo da água		0,01°C = 273,16 K
Constante dos gases	R	8,31441 J.K^{-1}mol^{-1}

PREFIXOS SI

Fator	Prefixo	Símbolo	Fator	Prefixo	Símbolo
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^{2}	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^{3}	quilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^{6}	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^{9}	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E

ALFABETO GREGO

alfa	A	α	iota	I	ι	ro	P	ρ
beta	B	β	capa	K	κ	sigma	Σ	σ
gama	Γ	γ	lambda	Λ	λ	tau	T	τ
delta	Δ	δ	mu	M	μ	ípsilon	Y	υ
épsilon	E	ε	nu	N	ν	fi	Φ	ϕ, φ
dzeta	Z	ζ	xi	Ξ	ξ	chi	X	χ
eta	H	η	ômicron	O	o	psi	Ψ	ψ
teta	Θ	θ	pi	Π	π	ômega	Ω	ω

Índice

A

Afinidade química
    conceito, 411
    determinação da, 443-453
    e constante de equilíbrio, 413
    e energia de Gibbs de reação, 411
    e entalpia de reação, 298, 416
    e pressão, 421
    e temperatura, 419
Associação molecular, 142
Atividade,
    definição, 380
    de gases, 382
    de sólidos e líquidos, 388
    de um componente, 394
    e fugacidade, 380-382
    e potencial químico, 382
Avanço de uma reação, 71-75
Avogadro,
    Lei de, 22
    número de, 20

B

Beattie,
    equação de, 107
Berthelot,
    equação de, 105-107, 136
Boltzmann,
    constante de, 26
    equação de, 309
Bunsen,
    efusiômetro, 136

C

Calor
- atômico, 190
- conceito, 155, 158
- conversão em trabalho, 281
- de diluição, 252
- de neutralização, 258
- de reação a pressão constante, 232, 239
  - a volume constante, 234, 239
  - e temperatura, 263
- de solução, 250
  - diferencial, 253
  - integral, 251
- equivalente mecânico do, 158
- latente, 181
- molar, 185
- não compensado de Clausius, 297, 306
- sensível, 181

Caloria definida, 158
Calorimetria,
- adiabática, 237
- isotérmica, 237

Capacidade térmica, 156
- a pressão constante, 184
- a volume constante, 184
- de gases, 186
- de sólidos, 190
- diferença entre *CP* e *CV*, 199, 203, 323

Carnot,
- ciclo de, 290, 300
- princípio de, 279
- teorema de, 286

Célula galvânica, 178, 297
Clapeyron,
- equação de, 374

Clausius,
- calor não compensado de, 297, 306
- desigualdade de, 303
- entropia, 303
- generalização de, 302
- igualdade de, 303
- Segunda Lei, 284

Coeficiente(s)
de atividade, 427
de fugacidade, 383
térmicos, 57
de gás ideal, 84
de gás real, 108
viriais, 106
Composição de uma solução, 33-36
Constante(s)
críticas, 113
relações entre, 119
de Boltzmann, 26
de van der Waals, 104
dos gases, 79
Constante de equilíbrio químico
cálculo, dados calorimétricos, 443
cálculo, dados potenciométricos, 448
determinação experimental, 438-442
e afinidade padrão, 414
em fase gasosa, 422-427
em misturas líquidas, 427
em sistemas heterogêneos, 475
em soluções, 428
expressão cinética, 400
expressão termodinâmica, 413
variação com a,
pressão, 430
temperatura, 428
Critério
de equilíbrio, 44, 355
de espontaneidade, 355
de Euler, 52

D

Debye,
temperatura característica, 191
Derivadas parciais
relações entre, 55
Diferenciais
exatas, 50
inexatas, 50, 53
Dissociação térmica, 142
e pressão parcial, 146
grau de, 144

E

Efeito térmico
- a pressão constante, 182, 232
- a volume constante, 182, 234
- definição, 181

Energia
- conservação da, 164
- equipartição da, 187, 190
- interna, 166
  - dos gases ideais, 200
  - e a Primeira Lei, 159
- mecânica, 151-154
- total, 164

Energia livre
- de formação, 445, 449
- de Gibbs, 347
- de Helmholtz, 347
- de mistura, 409
- de mudança de fase, 364
- de reação, 404
  - e afinidade, 411
  - e constante de equilíbrio, 413
  - e entalpia de reação, 416
  - e entropia de reação, 416
  - e função da energia livre, 451
  - e pressão, 421
  - e temperatura, 419
  - e potencial químico, 360
- significado de ΔA e ΔG, 349

Entalpia
- conceito, 182
- de formação, 245, 254
  - de átomos livres, 260
  - de íons, 258
- de ligações atômicas, 261
- de mudanças de fase, 258
- de reação, 231
  - e temperatura, 263
- e efeito térmico, 192

Entropia
conceito, 303
criação de, 305
de mistura, 326
de mudança de fase, 324
de reação, 331, 337
e temperatura, 340
e a Segunda Lei, 306
e a Terceira Lei, 333
e probabilidade, 309
variação em gases ideais, 318
variação em sistemas simples, 313
Equação
de Berthelot, 105
de Boltzmann, 309
de Clapeyron, 374
de Dieterici, 105
de estado, 46
de Gibbs-Duhem, 62, 363
de Kammerlingh Onnes, 106
de Kirchhoff, 266, 267
de Lennard-Jones, 25
de Redlich-Kwong, 105
de van der Waals, 99
de van't Hoff, 428, 431
dos gases ideais, 77
reduzida de van der Waals, 123
termoquímica, 235
Equações
de Gibbs, 359, 361
de Gibbs-Helmholtz, 354, 419
de Maxwell, 351
termodinâmicas de estado, 322
termodinâmicas fundamentais, 348, 350, 358
Equilíbrio
critérios de, 355
em sistemas heterogêneos, 366-375
regra das fases, 375
térmico, 37
termodinâmico, 44
Equilíbrio químico
combinações de equilíbrio, 447, 479
constante do, 413
definição, 399
em fase gasosa, 422

em misturas líquidas, 427
em sistemas heterogêneos, 475
em sistemas homogêneos, 458
em soluções, 428
interpretação cinética, 401
interpretação termodinâmica, 404
Equivalente mecânico do calor, 158
Escalas de temperatura, 43
Estado
continuidade de, 116
crítico, 109
-padrão, 75
termodinâmico, 44
Estados correspondentes, 122
Euler,
critério de, 52
teorema de, 60
Expansão de um gás
adiabática, 210
isobárica 207
isotérmica, 205
Joule-Thomson, 216
livre, 201
politrópica, 215

F

Fases
conceito, 32
regra das, 375
Fator de compressibilidade, 97, 125-126, 384
Forças moleculares, 23
Fração
mássica, 33
mássico-volúmica, 33
molar, 34
volúmica, 33
Fugacidade
coeficiente de, 383
conceito, 380
de sólidos e líquidos, 380-389
determinação da, 382
diagrama reduzido de, 386
e atividade, 380
e pressão, 388
e temperatura, 390

Função
da energia livre, 451
de estado, 45
de Gibbs, 347
de Helmholtz, 347
de linha, 53
de ponto, 53
homogênea, 59

G

Gases ideais
coeficientes térmicos dos, 84
conceito, 26, 77
constante dos, 79
energia interna dos, 200
equação de estado dos, 79
leis dos, 81-84
misturas de, 85
superfície de estado dos, 80
Gases reais
capacidade térmica dos, 184
comportamento dos, 95
conceito, 95
diagrama reduzido de compressibilidade, 126
equação de van der Waals, 99
equação reduzida dos, 123
expansão Joule-Thomson dos, 216
liqüefação dos, 109, 223
outras equações dos, 105-106
teorema dos estados correspondentes, 122
Gibbs,
energia livre de, 347
equações de, 359, 361
equações de Gibbs-Helmholtz, 354, 419
de Gibbs-Duhem, 62, 363
potencial químico, 358
regra das fases de, 375, 367
Grandezas
de mistura, 67
de mudança de fases, 68
de reação, 70
Grau de dissociação, 149
Graus de liberdade, 187, 376

H

Helmholtz,
energia livre de, 347
equações de Gibbs-Helmholtz, 354, 419
Hess,
Lei de, 241

J

Joule,
equivalente mecânico do calor, 158
experiência de, 201

K

Kelvin, Lord
escala de temperatura, 43, 288
Segunda Lei, 281

L

Lei
da ação das massas, 401
da conservação da energia, 158
da distribuição de Maxwell, 27
de Amagat, 88
de Avogadro, 22
de Boyle, 82
de Cailletet e Mathias, 114
de Charles, 82
de Dalton, 85
de Graham, 135
de Hess, 241
de Kirchhoff, 263
de Lavoisier e Laplace, 241
do aumento da entropia, 306
dos estados correspondentes, 125

Leis da termodinâmica
Primeira,155
Segunda, 279
Terceira, 333
Zero, 36
Lewis,
atividade, 380
fugacidade, 380
propriedade molar parcial, 59
Liqüefação dos gases, 109, 223

M

Máquina
definição, 162
frigorífica, 284
térmica, 162, 282
Massa atômica, 20
Massa molar, 21
de gases, 133-138
de vapores, 138-142
Maxwell,
Lei da Distribuição, 27
relações de, 351
Mayer,
Primeira Lei, 156
Misturas de gases, 85
Mol, 21
Molalidade, 34
Molaridade, 34
Mudanças de estado, 46

N

Nernst,
Terceira Lei, 333
Número de Avogadro, 21

P

Perpetuum mobile
de primeira espécie, 163
de segunda espécie, 281
Planck,
Segunda Lei, 281
Terceira Lei, 333
Poisson,
equações de, 212
Potenciais termodinâmicos, 347
Potencial químico, 358, 364
de um componente, 391, 392, 394
e atividade, 380
e fugacidade, 380
e pressão, 368, 377, 388
e temperatura, 368, 390
Pressão crítica, 113
Pressão de vapor, 113
Princípio do equilíbrio móvel, 435
Processos
espontâneos, 294, 355
irreversíveis, 46, 173
reversíveis, 46, 171
Propriedades
extensivas e intensivas, 31
molares parciais, 59,63
termodinâmicas, 31

R

Reação
afinidade, 411
avanço da, 71
conceito, 70, 399
constante de equilíbrio, 400, 413
energia de Gibbs de, 404
entalpia de, 231
entropia de, 331, 337
grandeza de, 70
isoterma de, 408, 415

S

Sistema
- aberto, isolado, fechado, 29
- definição de, 29
- estado de um, 44
- homogêneo, heterogêneo, 32
- simples, 46
- transformação de um, 46
- variança, 376

Solução, 33

T

Temperatura
- conceito, 36
- crítica, 113
- de Boyle, 96, 109
- de chama, 272
- de explosão, 272
- de inversão, 222
- e energia cinética média, 26
- escala de Celsius, 39
- escala de gás ideal, 38
- escala termodinâmica, 288

Termodinâmica
- combinação das duas leis, 311
- método, 14
- Primeira Lei, 155
- Segunda Lei, 279
- Terceira Lei, 333

Termoquímica
- das soluções iônicas, 256
- leis da, 241
- objeto da, 231

Trabalho
- conceito, 151, 154
- de expansão, 168
- elétrico, 178
- máximo, 173, 181
- útil, 178

Transformações
- de um sistema, 48
- físicas, 49
- físico-químicas, 49

V

van der Waals,
    constantes de, 104
    equação de, 99
    equação reduzida de, 123
    forças de, 23
    isotermas de, 116
van't Hoff,
    constante de equilíbrio, 428
    isoterma de reação, 408, 415
Variáveis de estado, 44
Volume
    covolume e, 102
    de reação, 240, 422
    livre, 100

Série Graduação

Físico-química: um estudo dirigido sobre equilíbrio entre fases, soluções e eletroquímica
Yeda Pinheiro Dick e Roberto Fernando de Souza

Físico-química I: termodinâmica química e equilíbrio químico
Luiz Pilla

Histologia: texto, atlas e roteiro de aulas práticas
Tatiana Montanari

Introdução à bioquímica clínica veterinária (3. ed. revisada e ampliada)
Félix H. Díaz González e Sérgio Ceroni da Silva

Métodos numéricos
Alejandro Borche

Ciências Humanas: pesquisa e método
Celi Regina Jardim Pinto e Cesar A. Barcellos Guazzelli (Org.)

Pesquisa quantitativa nas Ciências Sociais
Marcello Baquero

Físico-química II: equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica **(2. ed. rev. e atual.)**
Luiz Pilla

Introdução à cefalometria radiográfica (4. ed. revisada e ampliada)
Cléber Bidegain Pereira, Carlos Alberto Mundstock e Telmo Bandeira Berthold (Org.)

Pré-Cálculo (3. ed.)
Claus Ivo Doering, Liana Beatriz Costi Nácul e Luisa Rodríguez Doering (Org.)

Gestão ambiental em bibliotecas: aspectos interdisciplinares sobre ergonomia, segurança, condicionantes ambientais e estética nos espaços de informação **(2. ed. revista e ampliada)**
Jussara Pereira Santos (Org.)

Planejamento em saúde coletiva: teoria e prática para estudantes e profissionais da saúde
Deison Alencar Lucietto, Sonia Maria Blauth de Slavutzky e Vania Maria Aita de Lemos

Química geral experimental
Mara Bertrand Campos de Araujo e Suzana Trindade Amaral

Tópicos educacionais I
Maria Bernadette Castro Rodrigues e Maria Isabel Habstock Dalla Zen (Org.)

Tópicos de Físico-química
José Schifino

Transtornos metabólicos nos animais domésticos (2. ed.)
Félix H. Díaz González, Márcio Nunes Corrêa e Sérgio Ceroni da Silva

As melhores práticas em Biblioteconomia no Rio Grande do Sul
Jussara Pereira Santos (Org.)

Nebraska, 10
Off set 75 g/m^2
Gráfica UFRGS

Editora da UFRGS • Ramiro Barcelos, 2500 – Porto Alegre, RS – 90035-003 – Fone/fax (51) 3308-5645 – admeditora@ufrgs.br – www.editora.ufrgs.br • Direção: Alex Niche Teixeira • Editoração: Luciane Delani (coordenadora), Clarissa Felkl Prevedello, Lucas Ferreira de Andrade, Marleni Matte e Rafael Menezes Luz • Administração: Aline Vasconcelos da Silveira, Cláudio Oliveira Rios, Fernanda Kautzmann, Gabriela Azevedo, Heloísa Polese Machado, Jaqueline Trombin e Laerte Balbinot Dias • Apoio: Luciane Figueiredo

Os princípios básicos da Físico-química são apresentados em *Físico-química I – Termodinâmica química e equilíbrio químico,* obra destinada a estudantes de graduação de cursos que utilizam a Termodinâmica como ferramenta para o estudo de fenômenos químicos e físicos. O texto permite ao professor tratar os diversos aspectos da Físico-química com o detalhamento adequado às necessidades do estudante. O desenvolvimento matemático requer o conhecimento do cálculo diferencial e integral que compõe os currículos do ensino de terceiro grau. Estudantes de pós-graduação, que necessitem revisar seus conhecimentos de Físico-química, irão também se beneficiar desta obra.

UFRGS
EDITORA

ISBN 978-85-7025-876-2